ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1844.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES GAZ QUE L'EAU DE MER PEUT TENIR EN DISSOLUTION EN DIFFÉRENTS MOMENTS DE LA JOURNÉE, ET DANS LES SAISONS DIVERSES DE L'ANNÉE;

PAR M. MORREN,

Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

I. Dès que la science a possédé des moyens exacts d'analyse, la composition de l'air atmosphérique est devenue l'objet des recherches et de l'étude des physiciens et des chimistes. A partir de Lavoisier, qui, la balance à la main, est venu ouvrir pour la chimie une ère nouvelle, l'air atmosphérique a été étudié avec une minutieuse persévérance. Nous ne nous ferons pas ici l'historien de ces recherches, il nous suffira de rappeler avec quel zèle et quelles ingénieuses précautions les savants les plus remarquables de notre époque se sont occupés de cette question; ils ont cherché, au moyen de procédés nouveaux et précis, à mettre dans l'analyse de l'air atmosphérique la scrupuleuse exactitude que la science réclame aujourd'hui. Nous nous bornerons à citer, entre tous,

MM. Dumas et Boussingault, en renvoyant pour les résultats et les méthodes, aux Mémoires que ces savants ont publiés. Ce n'est que d'aujourd'hui que l'on peut espérer arriver à enregistrer dans la science la composition de l'air atmosphérique, de manière à ce qu'il soit possible à ceux qui viendront après nous de constater avec certitude si l'atmosphère est soumise ou non à des variations dans la quantité des éléments qui la composent, si cette composition doit aussi être rangée à côté de ces faits d'équilibre établis avec tant de certitude par les sciences exactes, tels que la durée du jour sidéral, les temps des révolutions des planètes, les grands axes des orbites planétaires, etc., etc., le refroidissement du globe terrestre, lesquels *ou* ne varient pas, *ou* oscillent entre des limites infranchissables et très-variées, *ou* varient avec une lenteur plus que séculaire.

On conçoit du reste parfaitement bien l'intérêt et la popularité scientifiques qui s'attachent à ces travaux. Quels sont, en effet, les êtres des règnes animal et végétal qui ne demandent rien à l'atmosphère? La moindre variation que celle-ci viendrait à éprouver suffirait pour entraîner chez tous les êtres qui peuplent le globe des modifications profondes, et souvent même l'impossibilité d'exister. A côté de ces recherches si intéressantes il en est d'autres, jusqu'à ce moment négligées, qui se rattachent bien étroitement aux précédentes; elles sont, comme on le verra, indispensables pour rendre les premières complètes, et permettre d'aborder les plus curieux phénomènes de la physiologie végétale et animale. De l'union de ces deux séries de recherches il pourra jaillir des lumières nouvelles qui permettront peut-être de résoudre des problèmes que la science a aperçus, sans voir d'une manière assez nette les données et les faits qui pouvaient lui venir en aide. La géologie nous fait connaître que des végétaux en nombre immense, que des animaux ont paru sur le globe à des époques très-reculées. Ces êtres ont respiré soit dans l'eau, soit dans l'air, et se sont

assimilé des principes empruntés aux corps au sein desquels ils vivaient. De leur comparaison mutuelle, de leur comparaison avec les êtres qui aujourd'hui peuplent le globe, et enfin de la connaissance plus approfondie des lois et des influences qui régissent les milieux où vivent les êtres de la création, il doit surgir des déductions qui avanceront considérablement l'étude de la physiologie du globe.

Tout le monde sait parfaitement que les eaux seraient inhabitables pour les végétaux et les animaux, si elles étaient privées des gaz qu'elles dissolvent dans leur état normal. Les eaux sur le globe se divisent en deux classes: les eaux douces et les eaux salées. Les êtres, végétaux ou animaux qui les habitent, sont fort différents. La plupart des animaux marins mis dans l'eau douce y sont promptement asphyxiés; la réciproque est vraie. On a peine à croire que l'absence des principes salins dans l'eau douce, et que leur légère différence de densité suffisent pour produire cette mort presque *immédiate*. Une étude parfaitement approfondie de la constitution des êtres qui vivent avec facilité dans les mers et les rivières offrirait, nous n'en doutons pas, des données précieuses pour la science. L'impossibilité d'exister que nous venons d'indiquer doit se déduire, parmi d'autres circonstances sans doute, de la nature et de la quantité des gaz dissous; et ce qui vient donner presque la certitude d'un fait à cette conjecture, c'est la généralité et le développement des appareils respiratoires chez la plupart des êtres des deux règnes qui vivent dans les eaux de la mer. S'il est prouvé que la qualité et la quantité des gaz dissous vont en augmentant à mesure que l'influence de la lumière devient plus énergique, ne deviendra-t-il pas du plus haut intérêt de rechercher quelle variation ces faits produisent en différents lieux, surtout dans les régions les plus favorisées, sur les animaux et les végétaux? Voici donc les questions que nous nous proposons de résoudre dans ce travail:

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1844.

ment la température de l'eau de la capsule, et faire craindre que le gaz dissous par celle-ci se mêlât au gaz extrait.

Une précaution essentielle, indispensable, c'est, avant de se servir d'un ballon, de l'employer à faire bouillir vivement de l'eau ordinaire, afin de le débarrasser de l'air qui mouille ses parois intérieures; l'ébullition doit être prolongée, puis on bouche le ballon et on le laisse refroidir, en ayant soin de n'ôter l'eau qui a bouilli qu'au moment même où l'on va recommencer une nouvelle expérience, afin que le contact des parois du ballon avec l'air atmosphérique soit aussi court que possible. Je le répète, cette précaution est tout à fait indispensable.

Le gaz extrait, on procédait immédiatement à son analyse avec le plus de promptitude possible; et voici comment:

On faisait passer dans un tube gradué en centimètres cubes la quantité de gaz nécessaire à l'analyse; elle était mesurée avec soin, puis lavée rapidement avec une dissolution de potasse, obtenue en mettant un fragment de potasse caustique dans le tube : ce lavage s'effectuait dans une terrine séparée. Le gaz lavé était mesuré de nouveau, puis placé dans l'eudiomètre, avec un volume convenable d'hydrogène parfaitement pur d'oxygène. La détonation effectuée, le gaz était mesuré de nouveau; on avait ainsi tous les éléments nécessaires pour arriver à la connaissance de la composition de l'air extrait. Les tubes gradués étaient à chaque expérience soigneusement nettoyés, et l'eau de la cuve hydropneumatique toujours entretenue *très-légèrement* acide, afin que la mesure de l'acide carbonique dans le gaz non encore employé pour l'analyse pût être effectuée avec exactitude. Nonobstant ces précautions, toujours dans les premières expériences la quantité d'acide carbonique était de $\frac{1}{2}$ centième à peu près moins considérable. J'attribuai cette différence à la solubilité plus considérable de ce gaz, et, par le calcul, je tenais compte, en consultant la

première de toutes les expériences que je pouvais faire avec le gaz extrait, de la quantité de gaz acide carbonique qui s'était dissous.

Le même fait ne se présentait pas pour l'oxygène et l'azote qui, dans toutes les expériences fournies par un même gaz, m'ont toujours donné, à moins de $\frac{1}{2}$ centième, les mêmes résultats. Cette constance même est une certitude que l'opérateur voit avec plaisir, et qui augmente encore et ses soins et sa confiance dans ses résultats.

Quant à l'eudiomètre, voici la modification que j'ai cru devoir lui faire subir; elle est simple, èt très-suffisante pour obtenir beaucoup de précision dans les résultats. On sait qu'au moment de la détonation par l'étincelle électrique, si les deux robinets sont fermés, le vide se produit; et, avant qu'on ait eu le temps d'ouvrir le robinet inférieur, l'eau de l'eudiomètre peut laisser échapper quelques bulles des gaz qui y sont dissous, et frapper d'une erreur (légère, il est vrai, bien qu'elle se porte exclusivement sur l'oxygène) l'analyse du gaz. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de placer dans l'intérieur de l'eudiomètre un petit disque assez mince de buis; ce disque, plus pesant que l'eau, vient tomber au fond de l'eudiomètre, et fermer l'orifice placé au-dessus du robinet inférieur. Ce robinet reste toujours ouvert, et, lors de la détonation, la plaque mince s'appuie sur l'orifice qu'elle ferme, puis elle est immédiatement soulevée par l'eau, qui rentre dans l'appareil pour tenir la place du gaz qui a disparu. Dans mon appareil, on peut voir facilement si le disque est placé, lorsqu'il retombe, précisément au-dessus de l'ouverture centrale; si cela n'était pas, on peut, au moyen d'un léger coup donné avec la main, l'y replacer, et assurer ainsi la fermeture de l'appareil au moment de la détonation. De cette manière, l'eau de l'eudiomètre, quelque riche qu'elle puisse être en gaz dissous, n'en laisse pas échapper un atome. On pourrait objecter que cette plaque mince, bien que très-légère, gêne un peu

la manipulation des gaz, et peut en arrêter quelques bulles quand on les introduit dans l'eudiomètre ; mais c'est à tort, car sa légèreté lui permet d'être très-facilement soulevée *dans l'eau;* et ensuite, si on prend la précaution de toujours introduire, *le premier*, le gaz à analyser, et s'il restait sous la plaque quelques bulles adhérentes, elles seraient complétement enlevées par le gaz que l'on ajoute *en excès* pour servir à analyser le premier. Lors de la détonation, si quelques bulles du dernier gaz avaient pu rester encore (ce que je n'ai jamais vu arriver), elles seraient ramenées par l'eau qui rentre dans l'appareil pour remplacer le gaz disparu après la détonation, et la mesure des gaz se ferait encore avec exactitude.

IV. Il reste maintenant à exposer comment, en quel lieu et à quelles époques de l'année la prise d'eau de mer a été faite, de quelles précautions elle a été entourée. N'habitant pas les bords de la mer qui sont à 7 myriamètres de Rennes, voici, pour m'éclairer sur les études que j'avais à faire, les essais préalables que j'ai tentés : Un jeune professeur de physique du collége de Saint-Servan, M. Bazin, auquel je dois l'expression de mes bien vifs remercîments, m'expédiait, matin et soir, de l'eau de mer, prise quelques instants avant le départ des voitures ; l'eau était mise dans une cruche de grès, à goulot étroit, parfaitement propre et pleine. Dès son arrivée à Rennes, je la soumettais à l'ébullition, et j'analysais le gaz que je comparais avec le gaz extrait par M. Bazin de la même manière, et sur de l'eau qui n'avait pas voyagé. Je recevais donc chaque jour de l'eau et du gaz. J'avais besoin de ce contrôle pour savoir si, dans le trajet, le gaz dissous par l'eau éprouvait des modifications. J'ai vu ainsi qu'un seul gaz subissait des changements, et, on le devine facilement, c'est l'acide carbonique qui, après avoir été extrait par M. Bazin, et envoyé par lui dans un flacon contenant toujours de l'eau, finissait par se redissoudre en partie ; et, de cette manière, l'air extrait à Rennes était plus riche en

acide carbonique que l'air extrait à Saint-Servan, à moins qu'on veuille admettre que, dans le trajet, la quantité d'acide carbonique contenue dans l'eau envoyée augmentait. J'ai eu, du reste, des exemples de ce fait dans de l'eau fort riche en oxygène au moment où je l'avais recueillie, et qui, le lendemain, conservée dans mon laboratoire, au lieu d'être riche en oxygène, l'était en acide carbonique. Mais cette eau, il faut le dire, était aussi très-riche en animalcules microscopiques verts : ce que l'eau de mer, extraite à Saint-Servan, n'a jamais présenté.

J'ai pu, de cette manière, non pas mesurer exactement, mais constater l'influence et les variations que subissaient les gaz dissous, et me disposer à aller, lorsque le moment serait propice, m'établir moi-même sur les bords de la mer, avec mes instruments, pour me livrer à une étude attentive et assidue des phénomènes qui m'avaient été révélés par mes expériences d'essai, et dont j'ai déjà entretenu l'Académie dans une Lettre du 17 octobre 1843. Les hautes marées de l'équinoxe du printemps sont, on le sait, fort considérables à Saint-Malo ; ces grands mouvements, m'apportant de l'eau du large, me convenaient à merveille. De plus, à cette époque de l'année, la vie commence à se développer partout avec énergie. D'ailleurs j'avais étudié l'eau pendant l'hiver avec assez de précaution et d'exactitude pour reconnaître les moindres variations que l'influence de la lumière et du retour du printemps lui ferait subir. A cette époque tombent précisément les vacances de Pâques, qui me donnaient un loisir suffisant. Il ne me restait donc plus qu'à voir succéder au mois de mars, dont les vingt-six premiers jours ont été si pluvieux, si mauvais dans l'ouest, un temps suffisamment beau : je ne demandais qu'une succession de deux à trois jours de soleil ; mais, sous ce rapport, et à partir du 28 mars dernier, jour de mon arrivée à Saint-Servan, j'ai été si admirablement servi, que l'excès même du beau temps m'a gêné dans la suite, et qu'il a retardé la communication

de ce travail à l'Académie. Ce beau temps d'ailleurs a été, depuis la même époque, assez général en France, pour que le mois d'avril puisse être regardé comme tout à fait exceptionnel, et remarquable surtout par la haute température moyenne qu'il a fournie.

Mes recherches ont, en outre, été prodigieusement favorisées par une autre circonstance heureuse. M. Bessat, directeur des douanes à Saint-Malo, a mis à ma disposition, avec une parfaite obligeance, la péniche des douanes qui, mouillée devant mes fenêtres, puisait, d'après mes ordres et à mon signal, l'eau de mer dans les endroits que j'indiquais et à des heures convenues. Mon préparateur assista aux premières prises d'eau, pour faire connaître et surveiller les précautions à prendre. Dans la suite, je me bornai avec ma lunette à observer l'opération. L'eau puisée m'était immédiatement apportée à force de voiles ou de rames.

L'eau était puisée tous les matins entre quatre heures et demie et cinq heures avant le lever du soleil, et le soir à la même heure ; quelquefois aussi entre onze heures et midi. L'eau était toujours prise entre le môle de Saint-Malo et Dinard, à l'endroit où les navires chargés se tiennent à l'ancre, attendant le vent ou la marée pour le départ. Quelquefois, et à d'autres heures, j'ai fait prendre l'eau, tantôt à 20 ou 25 kilomètres au large, tantôt à l'embouchure de la Rance. La péniche faisant la nuit le service de surveillance, j'étais sûr d'avoir, par le surveillant de quart, des détails précis sur les vents et l'état de la nuit ; ils pouvaient aussi m'apporter l'eau qui m'était nécessaire à quelque heure que ce fût. On conçoit, d'après ces détails, toutes les obligations et tous les remercîments que je dois à ces complaisances de M. le directeur des douanes.

V. Avant de déduire les conséquences de ces recherches, j'ai cru devoir presque transcrire ici mon journal de travail, dans la pensée que si d'autres après moi voulaient faire la même série de recherches, ils eussent toute facilité pour

puiser dans ce Mémoire tous les renseignements désirables. De plus, quelque conséquence peut m'avoir échappé ; elle sera saisie par ceux qui me liront, et la science y gagnera. Un de mes plus vifs désirs serait de voir des expériences analogues aux miennes, entreprises et faites avec soin dans des pays convenablement favorisés par le climat et la lumière ; déjà les côtes de la Méditerranée devraient offrir de remarquables résultats.

Journal de travail.

Jusqu'au 27 mars inclusivement, le temps a été constamment froid, couvert et même pluvieux. Ayant quitté Rennes le jeudi 28 mars par un temps douteux, mais avec des indications fort rassurantes du baromètre, je suis arrivé à Saint-Servan à deux heures. J'employai le reste de la journée à disposer un local commode pour mes travaux, ensuite à préparer tous mes appareils, pour commencer dès le lendemain mes opérations.

Je savais par des expériences antérieures que la quantité d'oxygène, dissoute par l'eau, ne s'éloignait que dans des limites extrêmement restreintes du chiffre de 33 pour 100. Ainsi donc, à mon arrivée j'étais assuré de l'oxygénation de l'eau au moment où j'allais commencer des expériences précises.

1. Le 29 mars, à 5 heures du matin, de l'eau a été prise au Fort-Royal, la mer était à peu près basse, le bas de l'eau ayant lieu à $7^h 26^m$. Elle a été soumise immédiatement à l'ébullition et le gaz extrait, immédiatement analysé.

Au moment de la prise d'eau, la température de l'air est de....	6°,5
La température de la mer de...	7°,0
Le baromètre corrigé	0^m,7709

L'électricité de l'air est très-vive, les vents sont nord-nord-est assez vifs. Le volume du gaz extrait est de $110^{c.c.}$,50.

Trois analyses consécutives donnent pour moyenne :

		c.c.
1°. Gaz employé dans l'analyse......		49,40
2°. Résidu après le traitement par K.		46,20
3°. On y a ajouté d'hydrogène.......		42,00
4°. Il reste après la détonation......		41,50

ce qui donne 6 pour 100 d'acide carbonique, et le gaz qui reste après la détonation est formé de

Oxygène.	33,6
Azote...	66,4
	100,0

donc le volume total de gaz extrait, 110c.c.,50, est composé ainsi qu'il suit :

	c.c.
Acide carbonique.	7,51
Oxygène.........	33,99
Azote	69,00
	110,50

2. A midi, l'eau a été prise à la pointe de la Cité, le ciel est très-pur, quelques cirrhi existent seuls au zénith. Une légère brume existe à l'horizon, elle ne m'empêche cependant pas de voir de mes fenêtres le cap Fréhel, qui est à 30 kilomètres environ.

Les vents n'ont pas changé.

Température de l'air.	12°,0
Celle de l'eau.......	8°,5
Baromètre corrigé...	0m,7705

Le volume total du gaz extrait est de 116c.c.,0.

La moyenne des expériences est celle-ci :

Gaz extrait..............................	41,50
Résidu après le traitement par la potasse.	38,20
Hydrogène ajouté......................	40,05
Résidu après la détonation..............	40,05

ce qui indique dans l'expérience d'abord 7 pour 100 d'acide carbonique; puis le résidu est ainsi composé :

Oxygène.	33,3
Azote...	66,7
	100,0

et le total du gaz extrait sera composé ainsi :

Acide carbonique.	8,12
Oxygène.........	35,60
Azote............	72,28
	116,00

Désormais je me décide à prendre toujours l'eau entre Saint-Malo et Dinard ; je ne parlerai donc plus du lieu de prise d'eau que lorsqu'elle sera puisée ailleurs. Cette circonstance, on le conçoit, est d'ailleurs assez indifférente, vu l'immense mouvement d'eau que les marées produisaient à Saint-Malo.

3. Le soir à 5 heures, au rivage, à mes fenêtres, à l'ombre :

Température de l'air.	12°,3
Celle de la mer......	9°,0
Baromètre..........	0m,682

Les vents n'ont pas changé.

Volume total du gaz extrait, 117c.c.,6.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé....................	43,10
Gaz traité par la potasse, il reste.	38,80
On y ajoute d'hydrogène.........	42,00
Après la détonation, il reste.....	38,60

D'après cela, il y a 9 pour 100 d'acide carbonique, et dans le gaz qui reste, 36,2 d'oxygène et 63,8 d'azote ; donc le total du gaz extrait contient :

Acide carbonique.	10,58
Oxygène.........	38,60
Azote...........	68,42
	117,60

4. Le samedi 5 juin, à 5 heures du matin ; la nuit a été superbe, le vent toujours au nord-nord-est. A mes fenêtres et à l'ombre :

Température de l'air...	6°,0
Température de la mer.	8°,5
Baromètre...........	0m,7682

Le total du gaz extrait est de 113c.c.,20.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé..................	48,00
Traité par la potasse, il reste.	42,30
On y ajoute d'hydrogène......	46,00
Après la détonation, il reste...	45,00

Il y a donc 11 pour 100 d'acide carbonique; le reste du gaz contient 34,1 d'oxygène et 65,9 d'azote, et le total du gaz extrait contient :

Acide carbonique.	12,45
Oxygène..........	34,30
Azote.............	66,45
	113,20

L'opération du milieu du jour n'étant pour moi qu'un jalon intermédiaire, j'ai cru pouvoir m'en dispenser et profiter de ce temps pour d'autres expériences.

5. Le soir, à $4^h 30^m$, après un temps magnifique, le vent est à l'est, il est vif et frais.

La température est de	14°,0
Celle de la mer......	10°,0
Le baromètre........	$0^m,7619$

Le total du gaz extrait est de $124^{c.c.},70$.

La moyenne des expériences donne :

Gaz employé.................	42,70
Traité par la potasse, il reste.	37,00
On y ajoute d'hydrogène.......	45,00
Après l'étincelle, il reste.....	42,02

Donc il y a 13 pour 100 d'acide carbonique, et le reste contient 35,8 d'oxygène et 64,2 d'azote, et le gaz total est formé de

Acide carbonique.	16,20
Oxygène..........	39,00
Azote............	69,50
	124,70

6. Le dimanche 31 mars le temps a été magnifique la nuit, pas un seul nuage au ciel; les vents sont très-faibles, leur direction est la même. Si, comme tout le donne à croire,

cette disposition se maintient, les expériences de la journée pourront servir de type, les couches d'eau de la mer seront moins mélangées, et je connaîtrai mieux l'état de la surface. L'électricité est très-vive comme l'état du ciel, très-pur, le donnait à présumer. Je surveillerai minutieusement les moindres détails de nos expériences. Prise d'eau, etc., à 5 heures du matin :

Température de l'air..	6°,6
Température de l'eau.	7°,6
Baromètre..........	0m,7631

Le total du gaz extrait est de 109c.c.,8.

L'expérience moyenne est :

Gaz employé..............	47,5
Traité par la potasse, il reste.	41,0
On y ajoute d'hydrogène.....	47,0
Après l'étincelle, il reste....	46,0

Il y a donc 11 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz contient 34 d'oxygène et 66 d'azote; donc le total est formé de

Acide carbonique.	12,08
Oxygène.........	33,20
Azote...........	64,42
	109,80

7. La beauté du temps m'engage à donner l'ordre à la péniche des douanes d'aller, au moment de la marée haute (de 4 heures à 4h 30m), puiser de l'eau au large à 15 ou 20 kilomètres en dehors de l'île de Césambre. Comme à cette distance la surveillance de la prise d'eau m'est impossible, mon préparateur accompagne les douaniers. L'eau effectivement a été prise au large à 4h 30m.

Température de l'air...	16°,5
Température de la mer.	9°,8
Baromètre	0m,7616

Le vent a passé un peu au sud, il est très-faible; le temps est toujours magnifique.

L'eau du large a été reçue à 7 heures.

Le total du gaz extrait est de 115c.c.,3.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé................	46,0
Traité par la potasse, il reste.	41,4
On y ajoute d'hydrogène.....	45,2
Après l'étincelle, il reste....	41,0

Donc il y a 10 pour 100 d'acide carbonique; le reste du gaz contient 36 d'oxygène et 64 d'azote, et le total du gaz est ainsi composé :

Acide carbonique.	11,53
Oxygène..........	37,35
Azote............	66,42
	115,30

8. De l'eau prise à la même heure, mais dans la station habituelle entre Saint-Malo et Dinard, a donné :

Total du gaz, $114^{c.c.}$,80.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé................	51,1
Traité par la potasse, il reste.	46,0
On y ajoute d'hydrogène......	43,8
Après l'étincelle, il reste....	40,0

Il y a donc 10 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz contient 36 d'oxygène et 64 d'azote; le gaz total est formé de

Acide carbonique.	11,48
Oxygène..........	37,19
Azote............	66,13

Cette conformité complète dans les résultats m'a surpris, car je m'attendais à trouver l'eau du large moins oxygénée. Les effets que peuvent produire les causes de ces phénomènes de variation s'étendent donc au loin. C'est un fait que devra embrasser l'explication de ces phénomènes.

9. J'avais encore une autre comparaison à faire, elle se

présentait trop naturellement pour que la pensée ne m'en vînt pas dès l'abord à l'esprit. Lorsque la mer monte à Saint-Servan, elle se précipite dans les plaines de la Rance par une embouchure assez étroite; une énorme quantité d'eau va séjourner pendant six heures sur une étendue de pays vaste et peu profonde. Quelles sont les modifications qui se produisent? l'eau ressort-elle avec une quantité d'oxygène plus grande ou plus faible que lorsqu'elle est entrée? quelle est l'influence que les végétaux marins, bien que peu nombreux, exercent sur cette eau pour l'oxygéner? cette influence est-elle là plus grande qu'au large. La mer étant basse à $11^h 30^m$ du matin, je pouvais à cette heure prendre de l'eau à l'embouchure de la Rance au moment où le courant commençait à se ralentir. C'est effectivement ce que j'ai fait, et les résultats ont été identiques avec ceux fournis par l'eau prise au loin et venant de la pleine mer. L'expérience est d'ailleurs écrite plus loin.

10. Lundi 1er avril, à 5 heures du matin; la nuit a été magnifique, les vents sont toujours à l'est.

Température de l'air...	$7°,0$
Température de la mer.	$8°,2$

La mer était haute à $4^h 23^m$. C'est à cette heure que l'eau a été prise. Le baromètre indique $0^m,7638$.

Total du gaz, $118^{c.c.},2$.

La moyenne des expériences est:

Gaz employé................	46,2
Traité par la potasse, il reste.	41,4
On y ajoute d'hydrogène	48,8
Après l'étincelle, il reste......	46,0

D'où l'on déduit 10 pour 100 pour l'acide carbonique, et

pour le gaz restant, 35 d'oxygène et 65 d'azote; donc le total du gaz est formé de

Acide carbonique.	11,82
Oxygène.........	37,40
Azote	68,98
	118,20

11. Le soir, même expérience, même temps, mêmes vents.

Température de l'air.	13°,0
Températ. de la mer.	9°,0
Baromètre..........	$0^{m},7636$

Total du gaz extrait, 131,5.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé.............	54,0
Traité par la potasse, il reste	39,0
On y ajoute d'hydrogène..	46,5
Après l'étincelle, il reste..	43,5

Donc il y a 13 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz, l'acide carbonique enlevé, donne 36 d'oxygène et 64 d'azote; donc le total du gaz contient :

Acide carbonique.	17,0
Oxygène........	41,3
Azote...........	73,2
	131,5

12. Le 2 avril au matin; la nuit a été calme et pure, les vents toujours à l'est; il y a un léger brouillard à l'horizon. L'eau a été prise à la même heure.

Température de l'air.	6°,0
Température de l'eau.	8°,5
Baromètre	$0^{m},7643$

Total du gaz extrait, $108^{c.c.},7$.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé..............	44,3
Traité par la potasse, il reste	39,5
On y ajoute d'hydrogène....	44,0
Après l'étincelle, il reste...	41,4

Donc il y a 10 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz contient 35 d'oxygène et 65 d'azote; donc le total du gaz est formé de

Acide carbonique.	10,87
Oxygène.........	33,23
Azote...........	64,60
	108,60

13. Ce même jour, à 11 heures, le douanier apporte de l'eau prise à la tour Solidor à la passe. Les vaisseaux à l'ancre sont encore tournés à la marée descendante, c'est donc de l'eau venant des plaines. Je n'ai pu prendre sa température que dans le vase où elle m'a été apportée.

L'air est à.....	17°,0
L'eau du vase...	13°,5
Le baromètre...	0m,7633

Total du gaz, 133c.c.,80.

Le temps est toujours admirable, le vent à l'est.

La moyenne des expériences est:

Gaz employé.............	48,00
Traité par la potasse, il reste	42,00
On y ajoute d'hydrogène...	46,00
Après l'étincelle, il reste...	42,50

Il y a donc 12 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz contient 36 d'oxygène et 64 d'azote; de là, pour le gaz total:

Acide carbonique.	16,00
Oxygène.........	42,40
Azote............	75,40
	133,80

14. De l'eau prise à 11h 30m (un peu à la droite du Fort-Royal et vers la couchée) a donné:

Total du gaz, 132c.c.,70.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé.............	47,20
Traité par la potasse, il reste	41,40
On y ajoute d'hydrogène...	46,00
Après l'étincelle, il reste..	42,60

Donc il y a 12 pour 100 d'acide carbonique, et le reste contient 36 d'oxygène et 64 d'azote; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	15,92
Oxygène.........	42,04
Azote...........	74,74
	132,70

Or, dans ce dernier point c'est de l'eau qui a séjourné sur la plage et qui n'a pas été dans les plaines. Cependant les résultats sont identiques; donc la cause d'oxygénation se fait également sentir sur l'eau peu profonde (3 à 4 mètres) qui recouvre les plaines, et celle plus profonde qui recouvre les récifs et rochers de la plage de Saint-Malo. La quantité d'acide carbonique est la même.

15. A 5 heures du soir, marée montante, et à l'endroit ordinaire, de l'eau m'est apportée. Le temps est toujours aussi beau; vents à l'est.

L'air est à.....	16°,5
L'eau de mer à.	13°,0
Baromètre.....	0^{m},7627

Le total du gaz est de $134^{c.c.}$,50.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé	50,0
Traité par la potasse, il reste	44,0
On y ajoute d'hydrogène....	46,8
Après l'étincelle, il reste...	40,0

Donc il y a 12 pour 100 d'acide carbonique, et le gaz qui reste contient 38 d'oxygène et 62 d'azote; de là, pour le gaz total extrait :

Acide carbonique.	16,10
Oxygène.........	45,00
Azote............	73,40
	134,50

16. Le mardi 2 avril, à 1 heure, j'ai fait prendre de l'eau

dans les belles et larges flaques d'eau qui sont sur les rochers en face de Saint-Servan. Les algues qui s'y développent sont admirables de vigueur et de végétation, elles sont de différentes couleurs. L'eau arrive dans ces flaques vers $6^h 30^m$, 7 heures du matin, puis la mer les abandonne, et l'eau y reste calme et parfaitement soumise à l'influence solaire; par conséquent, l'action de la végétation doit s'y faire sentir avec une grande énergie, et si mes prévisions ne sont pas trompées, elles doivent, sous l'influence de la lumière et de l'action des êtres organisés qui s'y trouvent, contenir de l'eau très-oxygénée vers 1 heure et 2 heures après midi; puis, vers 3 heures, la mer vient les recouvrir et remplacer l'eau qui s'y trouve par de l'eau apportée par le flot. Cette eau à oxygénation constante sera déposée dans les flaques. Depuis 7 à 8 heures du soir, elle sera exposée à l'influence de la végétation pendant la nuit, et le lendemain, vers 3 heures du matin, je pourrai analyser de nouveau l'eau que ces flaques contiendront.

Ces flaques étant examinées pour en étudier la végétation, il s'y trouve l'*Alva lactuca, viridis,* quelques *Fucus vesiculosus,* quelques *ceramium,* le *Rhodomenia ciliata,* et quelques conferves vertes, telles que l'*agglomerata;* ces algues tapissent le fond de la flaque et laissent environ 3 à 4 décimètres d'eau parfaitement limpide et pure au-dessus d'elles. Les infusoires qui d'ordinaire sont très-nombreux autour des feuilles des végétaux marins, ne m'ont pas semblé ici en nombre excessif. L'eau limpide n'en contient que fort peu comparativement à ceux que l'on voit lorsqu'on place sous le microscope l'eau qui avoisine et touche les algues. Il est évident qu'ici l'effet produit sera surtout dû aux végétaux qui dégagent au soleil un grand nombre de bulles de gaz.

L'eau des flaques est à la température de	22°,7
Celle de l'air est de....................	21°,0
Le baromètre..........................	0^m,7630

Total du gaz, $145^{c.c.}$,00.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé.............	43,5
Traité par la potasse, il reste	40,0
On y ajoute d'hydrogène...	50,0
Après l'étincelle, il reste..	21,5

Donc il y a 8 pour 100 d'acide carbonique, le reste du gaz contient 57 d'oxygène et 43 d'azote ; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	11,60
Oxygène.........	76,04
Azote............	57,36
	145,00

17. Le mercredi, à 3 heures du matin, je vais moi-même, avec mon préparateur, chercher l'eau dans la même flaque.

La nuit a été très-belle. Les vents n'ont pas changé.

Température de l'eau.	10°
Température de l'air..	10°
Baromètre...........	$0^{m},7590$

Total du gaz extrait, $132^{c.c.},20$.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé..............	45,40
Traité par la potasse, il reste	30,00
On y ajoute hydrogène.....	45,40
Après l'étincelle, il reste...	53,80

Donc il y a 33 pour 100 d'acide carbonique et 24 d'oxygène dans le gaz qui reste, avec 86 d'azote ; de là, pour le total du gaz :

Ac. carbon..	43,63
Oxygène....	21,25
Azote......	67,37

Comme on le voit, les résultats sont de la plus grande évidence et viennent puissamment en aide pour l'explication de ces phénomènes.

18. Le mercredi 3 avril, à 5 heures du matin, le douanier Robert est chez moi avec de l'eau puisée au même endroit. La nuit a été magnifique, une faible brise du sud-ouest s'élève, au dire du douanier.

Température de l'eau.	10°
Température de l'air.	9°
Baromètre........	$0^m,7587$

Total du gaz extrait, $131^{c.c.},40$.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé............	49,40
Traité par la potasse il reste	43,00
On y ajoute d'hydrogène...	49,40
Après l'étincelle, il reste..	46,00

Donc il y a 13 pour 100 d'acide carbonique, et dans le gaz qui reste, 36 d'oxygène et 64 d'azote ; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	17,1
Oxygène.........	40,0
Azote...........	74,0

19. A $11^h 30^m$ j'ai fait les deux expériences pour l'eau qui sort des plaines de la Rance et celle qui a séjourné sur la plage ; elles m'ont donné des résultats identiques avec les précédents. Je recommence avec un soin extrême les expériences relatives aux eaux des flaques.

A $1^h 30^m$, l'eau des flaques est à la température de........................	22°,4
L'air est à la température de..........	21°,0
Le baromètre........................	$0^m,7540$

Total du gaz extrait, $144^{c.c.},9$.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé............	44,0
Traité par la potasse, il reste	40,4
On y ajoute d'hydrogène...	49,0
Après l'étincelle, il reste...	20,4

Donc il y a 8 pour 100 d'acide carbonique, le reste du gaz contient 56 d'oxygène et 44 d'azote ; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	11,59
Oxygène.........	74,65
Azote..........	58,86
	144,90

résultat presque identique avec celui de la veille. Je m'estime ici fort heureux d'être si bien secondé par le beau temps.

20. Le jeudi 4, à 3 heures du matin, nous allons puiser de l'eau dans les flaques, avant que la marée montante ne vienne les recouvrir. Ainsi, elles ont toute la nuit été soumises à l'influence de la végétation pendant l'obscurité.

Température de l'eau.	11°,2
Température de l'air.	9°,4

Le total du gaz extrait est de 132$^{c.c.}$,90.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé.............	47,2
Traité par la potasse, il reste	32,0
On y ajoute d'hydrogène...	44,0
Après l'étincelle, il reste. .	53,5

Donc il y a 32 pour 100 d'acide carbonique, le reste du gaz contient 23 d'oxygène et 77 d'azote ; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	42,53
Oxygène.........	20,78
Azote...........	69,59
	132,90

Les résultats sont complétement semblables à ceux de la veille.

Il me reste deux expériences à faire, dont l'une a été faite sur l'eau douce, et que je répéterai au moins en partie. Si on vient au moment de la plus grande action de la lumière, on voit des bulles nombreuses se dégager à la surface de l'eau et de toutes les parties de l'eau oxygénée. Je ne doute pas que les feuilles sous l'influence lumineuse ne dégagent de l'oxygène, mais je voudrais connaître le gaz qui semble sortir du sein de l'eau exactement comme les bulles d'acide carbonique dans de l'eau chargée de ce gaz. Voici le procédé que je mettrai aujourd'hui même en usage, et qui atteindra ce but. Je placerai un ballon de six litres plein de l'eau prise avec soin à midi, elle est alors très-oxygénée ; je le renverserai dans l'eau le col en bas, ayant soin de boucher l'ouverture avec un bouchon percé de quelques petits trous, pour que la pression soit la même en dedans et en dehors du ballon, mais qui empêchera les bulles de gaz qui pourraient pro-

venir soit du fond de l'eau, soit de la surface des feuilles, d'entrer dans le ballon. La partie supérieure du ballon est de niveau avec la surface de l'eau dans laquelle le ballon est enfoncé.

21. De l'eau apportée la veille puisée à 5 heures du soir au même endroit que celle dont l'analyse est donnée sous le n° 19, et dont nous avions remis l'étude au lendemain, a été soumise à 6 heures du matin à l'ébullition, elle a donné des résultats entièrement semblables à ceux qu'elle aurait dû donner la veille : je me dispense de les écrire ici, le tableau final les contient. La nuit n'a en rien modifié le gaz dissous. L'expérience du jeudi matin est faite aussi et donne les nombres habituels.

22. A midi, le ballon est placé dans la flaque d'eau, ainsi qu'il a été dit plus haut. Nous revenons à $1^h 45^m$, et avant que la marée montante (à 3 heures) n'envahisse la flaque, je retire avec précaution le gaz que nous trouvons dégagé dans le ballon de six litres. Mais avant d'agiter l'eau et la surface de l'air qui la recouvre, la tranquillité presque complète de l'atmosphère m'engage à recueillir avec précaution l'air atmosphérique qui touche la surface de l'eau de la flaque, et pour cela il suffit de vider le plus près possible de cette surface un flacon à l'émeri plein d'eau. Nous verrons si l'air ainsi extrait est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, et si l'eudiomètre pourra indiquer cette différence.

De retour chez moi, le gaz qui était dans le ballon de six litres est examiné, il y en avait $21^{c.c.},2$, qui contenaient 2,01 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz était formé de près de moitié d'oxygène; l'expérience m'a donné 47,80 pour 100. Ce résultat se rapproche beaucoup de ce que j'avais trouvé pour l'eau douce. Certainement cette atmosphère, riche en oxygène qui se forme au-dessus de l'eau contenue dans le ballon, doit être un obstacle à l'émission ultérieure de nouveau gaz oxygène, et dans l'état de

liberté l'eau doit en dégager bien davantage. De plus, l'analyse de cette petite quantité de gaz que l'on transvase à travers de l'eau beaucoup moins riche en oxygène, doit présenter des causes nombreuses de déperdition d'oxygène; aussi je ne fais pas de doute que cette expérience répétée ne doive présenter des résultats variés, mais qui cependant s'éloigneront peu de ceux que j'ai trouvés, si l'on opère avec assez de promptitude.

23. Quant à l'air atmosphérique qui avoisine la surface de l'eau des flaques et que l'on a recueilli pendant que l'air était parfaitement calme, on doit trouver des résultats beaucoup moins variables, et, comme je m'y attendais, six expériences consécutives, dont les différences ne portaient que sur les décimales, m'ont donné 23,67 pour la quantité d'oxygène qui s'est constamment trouvée comprise entre 23 et 24, sans jamais atteindre ces deux nombres.

24. J'ai analysé de l'air atmosphérique recueilli à mes fenêtres, et six analyses consécutives m'ont toujours donné pour l'oxygène contenu des nombres ne variant que dans les décimales, et compris entre 20,00 et 21,00, sans jamais atteindre les deux limites 20 et 21. Cependant il m'est arrivé, dans les analyses nombreuses que je faisais de temps à autre de l'air atmosphérique, comme moyen de m'assurer de l'exactitude de mes procédés eudiométriques (et on avouera que sous ce rapport il est bien commode d'avoir constamment sous la main un gaz dont la composition toujours identique vous permet de juger de vos appareils et de prendre en eux toute confiance, si les expériences le permettent), de trouver pour moyenne de six expériences :

Air employé..........	3,38
Hydrogène ajouté.......	3,00
Après l'étincelle, il reste	4,24

qui indique 21,10 pour quantité d'oxygène contenu dans l'air. C'est la seule fois que j'ai trouvé un nombre supérieur à 21.

Cette quantité d'oxygène 23 pour 100, dans des cir-

constances, il est vrai, très-favorables, vient en aide à l'explication des résultats trouvés par M. Lewy dans son voyage à Copenhague. Nous sommes donc parfaitement convaincu que si l'on procédait à l'analyse de l'air en employant les moyens indiqués par MM. Dumas et Boussingault, et qu'on soumît à ce mode d'expérimentation de l'air pris à la surface des flaques d'eau convenablement choisies, on trouverait la composition de l'air sur 1000 *parties en poids* comprise entre les limites

Oyxgène.	250,00	et	Oxygène.	260,00
Azote...	750,00		Azote...	740,00
	1000,00			1000,00

nombres bien supérieurs encore à ceux trouvés par M. Lewy, puisqu'ils sont, pour l'air recueilli sur la mer du Nord :

Oxygène.	231,16
Azote...	768,84
	1000,00

25. De l'eau prise le même jour, 4 avril, à $5^h 15^m$ du matin, a été analysée.

Le temps et les vents sont toujours les mêmes. Le baromètre est à $0^m,7526$. Total du gaz, $131^{c.c.},30$.

Moyenne des expériences :

Gaz employé............	49,00
Traité par la potasse, il reste	42,40
On y ajoute d'hydrogène...	47,30
Après l'étincelle, il reste..	44,20

Donc il y a 10 pour 100 d'acide carbonique, et dans ce qui reste, 35 d'oxygène et 65 d'azote ; de là, pour le gaz total :

Acide carbonique.	17,60
Oxygène.........	39,8
Azote...........	73,9

26. Le 4 avril, à $7^h 30^m$ du matin, le ciel se couvre, la température est très-refroidie ($5^\circ,2$), le vent a changé et passe à l'ouest ; il reste ainsi toute la journée jusqu'au moment de l'expérience du soir. Le maximum de température a été de $11^\circ,2$; celle de l'eau n'a pas sensiblement changé ; elle est restée telle que dans la matinée, de $9^\circ,5$.

3.

A 5 heures du soir, de l'eau est apportée par le douanier ; le baromètre est à $0^{m},7526$.

Le total du gaz extrait est de $126^{c.c.},10$.

La moyenne des expériences est :

Gaz employé...	45,10
Traité par la potasse, il reste	39,50
On y ajoute d'hydrogène...	46,50
Après l'étincelle, il reste..	43,00

Donc il y a 12 pour 100 d'acide carbonique, et le reste du gaz contient 36 d'oxygène et 64 d'azote ; de là, pour le total du gaz :

Acide carbonique.	15,2
Oxygène.........	39,9
Azote...........	71,0
	126,1

27. Le vendredi 5 avril, le professeur de physique de Saint-Servan, M. Bazin, se charge de continuer les expériences ; je l'ai fait opérer devant moi sur plusieurs des analyses partielles dont j'ai donné plus haut les résultats moyens. Son adresse et son exactitude m'inspirent toute confiance. Je ne transcris pas ici les expériences qui ont été faites, car elles ne font que confirmer les résultats obtenus avec lesquels elles ont une parfaite identité ; elles seront d'ailleurs placées dans le tableau récapitulatif. Ces expériences ont été continuées jusqu'au 9 avril, où la constance du beau temps et la parfaite similitude dans les résultats les ont fait abandonner.

28. Le 17 mai, voyant le temps changer, et espérant que l'influence de la nouvelle lune serait favorable, j'écris à M. Bazin de recommencer les expériences.

Le 18 mai, le temps est devenu moins beau ; le vent souffle de l'ouest, bien que le soleil ait paru : la journée a été moins belle que celle de la veille. A 5 heures (soir), de l'eau a été analysée.

Le total du gaz est de $146^{c.c.},0$.

Il est composé ainsi qu'il suit :

Acide carbonique.	17,5
Oxygène.........	45,0
Azote...........	83,5
	146,0

La nuit a été froide, pluvieuse, le ciel très-couvert, le vent assez vif. Le 19 (matin), à 5h30m, le gaz a été extrait: on a obtenu un total de 140c.c.,00.

La moyenne des analyses a donné 15 pour 100 d'acide carbonique, et dans le gaz restant, 33 d'oxygène et 67 d'azote; de là, pour le gaz total:

Acide carbonique	21,0
Oxygène.........	38,4
Azote...........	80,6
	140,0

29. Le soir, à 5h30m, le temps est resté mauvais; l'analyse donne un total de 140.

Moyenne des expériences :

11 pour 100 d'acide carbonique,

puis,

31 d'oxygène,
69 d'azote.

Donc, pour le total:

Acide carbonique	15,40
Oxygène.........	38,60
Azote...........	86,00
	140,00

30. Le temps a continué d'être sombre et mauvais jusqu'au jeudi 23 mai, qui l'a encore emporté sur les jours précédents, mais au matin seulement.

A 5 heures, on obtient un total de 121c.c.,0.

La moyenne donne :

C̈........	11 pour 100,
Oxygène...	31,4
Azote.....	68,6

De là, pour le total:

Acide carbonique.	13,3
Oxygène.........	33,8
Azote...........	73,9
	121,0

31. Le temps se découvre à midi, il est très-beau; il se continue jusqu'à 5 heures, moment d'une autre expérience, qui a fourni un total de gaz = $146^{c.c.},00$.

Moyenne :

C.......	10 pour 100,
Oxygène.	35
Azote ...	65

Donc, pour le gaz total :

Acide carbonique.	14,6
Oxygène.........	46,0
Azote...........	85,4
	146,0

32. J'avais recommandé de faire, s'il était possible, une analyse de l'air dissous par l'eau douce pendant une belle journée, et dans le voisinage de la mer. Une fontaine, coulant sur des algues d'eau douce et sur des rochers près de Saint-Servan, remplissant cette condition, l'eau fut prise le même jour, à 5^h30^m. Analysée avec soin, elle fournit, comme je m'y attendais, un total de $193^{c.c.},00$.

Moyenne :

Acide carbonique..	7 pour 100,
Oxygène..........	42,8
Azote............	57,2

Pour le total :

Acide carbonique.	13,50
Oxygène.........	76,80
Azote...........	102,07
	193,00

Je terminai là nos expériences, que je trouvai plus que suffisantes pour m'éclairer.

VI. Le tableau ci-joint indique les résultats de toutes nos expériences; seulement il a été impossible d'y placer toutes les circonstances atmosphériques qui viennent d'être indiquées, et qui aident si puissamment à l'explication de ces phénomènes : mais, tel qu'il est, ce tableau suffira pour montrer combien grande et continuelle est l'action de la lumière pour faire varier l'oxygénation de l'eau.

au comparatif de toutes les expériences. **(Les parties sont estimées en centim. cub.)**

s.	A 5 HEURES DU MATIN. Total du gaz.	Composition.	DE 11 H. À 12 HEURES. Total du gaz.	Composition.	VERS 3 H. DU SOIR. Total du gaz.	Composition
28 s.	c.c. 100,00	C. 10,00 Oxyg. 29,70 Azote 60,30	c.c. 100,0	C. 10,0 Oxyg 29,7 Azote 60,3	c.c. 100,00	C. 10,0 Ox. 29,7 Az. 60,3
rs.	110,5	C. 7,51 O. 33,99 A. 69,01	112,0	C. " O. " A. "	117,60	C. 10,58 O 38,60 A. 68,42
rs.	113,20	C. 12,45 O. 34,30 A. 66,45	......	C. " O. " A. "	124,7	C. 16,20 O. 39,00 A. 69,50
rs.	109,8	C. 12,08 O. 33,30 A. 64,42	.....	C. " O. " A. "	115,3	C. 11,57 O. 37,35 A. 66,42
ril.	118,2	C. 11,82 O. 37,40 A. 68,98	......	C. " O. " A. "	131,5	C. 17,00 O. 41,30 A. 63,20
ril.	108,7	C. 10,87 O. 33,23 A. 64,60	......	C. " O. " A. "	134,5	C. 16,10 O 45,00 A. 73,40
il.	131,4	C. 17,10 O. 40,00 A. 74,30	.....	C. " O. " A. "	137,7	C. 13,77 O. 44,00 A. 79,63
il.	131,3	C. 17,60 O. 39,80 A. 73,90	.....	C. " O. " A. "	126,1	C. 15,20 O. 39,90 A. 71,00
il.	127,0	C. 13,9 O. 40,0 A. 73,0	.....	C. " O. " A. "	150,0	C. 12,7 O. 53,6 A. 83,7
il.	113,2	C. 11,3 O. 33,6 A. 68,3	......	C. " O. " A. "	130,0	C. 14,3 O. 41,4 A. 74,3
ril.	"	Aucune expérience, c'est le jour de Pâques.		C. " O. " A. "	"	C. " O. " A. "
ril.	124,7	C. 12,40 O. 38 20 A. 74,10			138,1	C. 17,5 O. 43,7 A. 77,9
ril.	130,00	C. 13,00 O. 38,60 A. 78,40			......	C. O. A. pas d'expériences.

EXPÉRIENCES DIVERSES.

EAU des flaques av. l'act. solaire. Total.	Comp.	EAU des flaques apr. l'act. solaire. Total.	Comp.
132,20	C. 43,62 O 21,25 A 67,32	145,0	C. 11,00 O 76,04 A 57,36
132,90	C. 42,63 O 20,78 A 69,59	144,90	C. 11,59 O 74,65 A 58,66

Composition du gaz qui se dégage spontanément de l'eau des flaques sous l'influence solaire.

Acide carbonique 2 pour 100.

Le reste du gaz contient

Oxygène..	47,80
Azote.....	52,20
Total...	100.00

Le gaz atmosphérique qui repose sur l'eau des flaques, déduction faite de l'ac. carbonique qu'il peut contenir, est formé de

Oxygène..	23,67
Azote.....	76,33
Total...	100,00

Suite du tableau comparatif de toutes les expériences.

(Les parties sont estimées en centimètres cubes.)

DATES.	A 5 HEURES DU MATIN. Total du gaz.	A 5 HEURES DU MATIN. Composition.	DE 11 H. A 12 HEURES. Total du gaz.	DE 11 H. A 12 HEURES. Composition.	VERS 5 HEURES DU SOIR Total du gaz.	VERS 5 HEURES DU SOIR Composition.	EXPÉRIENCES DIVERS
18 mai.	c.c. 140,0	C. pas O. d'expé- A. riences.			c.c. 146	C. 17,50 O. 45,00 A. 83,50	Analyse de l'air diss de l'eau douce bien aér l'influence solaire du 2
19 mai.	140,00	C. 21,0 O. 38,4 A. 80,6	Temps pluvieux. Couvert.		140	C. 15,40 O. 38,60 A. 86,00	Total du gaz. 198 { C. O. A.
23 mai.	121,0	C. 13,3 O. 33,8 A. 73,9	Le temps passe au beau		146	C. 14,60 O. 46,00 A. 85,40	

VII. L'inspection de ce tableau met les faits en parfaite évidence.

On voit d'abord que pour avoir une idée nette des phénomènes, il ne suffit pas de considérer seulement combien la quantité de gaz mise dans l'eudiomètre contient d'acide carbonique, d'oxygène et d'azote. Il faut nécessairement mesurer avec soin le volume total du gaz extrait, et d'après les analyses qui en sont faites, déterminer combien ce volume total, et en définitive, combien d'eau contiennent les gaz précités. J'ai pu en agir autrement dans les expériences que j'ai faites sur l'eau douce, car là les faits sont si prononcés, si évidents, qu'il est impossible de s'y tromper. Toutefois j'avouerai que si j'avais à recommencer ce travail fait il y a sept ans, en 1836, mais publié beaucoup plus tard, j'attacherais beaucoup d'importance à la mesure minutieusement exacte des gaz extraits. Pour l'eau douce, je me bornerais à deux ou trois analyses de chaque gaz, et je mesurerais avec rapidité le reste du gaz qui m'était inutile.

Les conclusions à tirer des nombres précédents sont faciles, au moins pour ce qui concerne l'oxygène et l'azote.

Quant à l'acide carbonique, ce gaz, bien que beaucoup plus soluble dans l'eau, trouvant au-dessus du milieu dans lequel il est dissous, une atmosphère pauvre en acide carbonique, doit surtout, eu égard à la grande agitation des eaux de la mer, présenter des variations qu'on ne retrouvera pas pour les autres gaz, surtout si l'on retarde quelque peu l'analyse eudiométrique du gaz extrait; nous reviendrons plus loin sur ce qui le concerne. Le volume total du gaz extrait est exprimé en centimètres cubes, en le comparant à la capacité du ballon $4^{\text{litres}},5$, et en examinant les limites dans lesquelles le gaz extrait a varié. On trouve que les eaux de la mer dissolvent une quantité de gaz comprise entre $\frac{1}{45}$ et $\frac{1}{30}$ de leur volume; c'est sensiblement moins que les eaux douces qui, dans l'état normal, en contiennent de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{25}$, et même davantage lorsqu'elles sont vivement aérées par l'influence soit des végétaux, soit des animalcules qui s'y trouvent. Les unes comme les autres n'en contiennent pas une quantité invariable, et pour les unes comme pour les autres, le volume de l'air dissous ne varie pas d'une manière indifférente; le volume est toujours beaucoup plus considérable après l'action prolongée de la lumière. Cette quantité de gaz dissous a toujours été croissant par suite de la succession non interrompue des beaux jours jusqu'au 5 et 6 avril. A cette époque, le temps est devenu momentanément froid, gris et pluvieux; aussi le volume qui s'était élevé à $150^{\text{c.c.}},00$ est-il retombé à 113,20. Sans nul doute, sous l'influence plus énergique du soleil de juin, juillet et août, le volume total doit aller encore en augmentant. La nuit apporte aussi son influence, car ce n'est que pendant le jour que la quantité de gaz augmente; et comme, par un beau temps, l'effet du jour l'emporte sur l'effet de la nuit, il s'ensuit que chaque journée belle qui suit une journée semblable voit augmenter la quantité de gaz dissous, bien que, chaque nuit, cette quantité diminue. L'oxygène, l'azote et l'acide carbonique varient-ils de la même manière dans leur volume, ou, en

un mot, l'augmentation éprouvée par le volume total se porte-t-elle proportionnellement sur chaque gaz ?

Pour l'oxygène, la loi est la même, son augmentation est proportionnelle à celle du volume total, et l'on est sûr que, lorsque celui-ci augmente, c'est principalement sur l'oxygène que s'est portée l'augmentation ; c'est sous l'influence de la lumière du soleil que cet effet a lieu. Ainsi, le 27 mars et les jours précédents, la quantité d'oxygène était constante et à son minimum, vu la constance du temps froid et pluvieux ; elle était de 29,7. Dès le 29 au matin, après la journée du 28 qui avait été fort belle, l'oxygène était monté à 33,99 ; à midi, il était de 35,6, et le soir, de 38,6. Le lendemain 30, au matin, il était de 34,3, quantité moindre que la veille au soir, mais plus grande que la veille au matin ; et le même jour 30, au soir, il était de 39,0. La journée suivante fut moins favorable, car l'oxygène était retombé à 33,3, aussi le soir n'était-il que de 37,3. Mais le lendemain 1er avril, l'oxygène était, dès le matin, à 37,3 ; aussi le soir, cette quantité était-elle portée à 41,3. Le 2 avril, l'oxygène, dans la nuit, était redescendu à 33,20, mais cependant il a pu s'élever, même dès midi, à 42,4, et le soir, à 45,0. La beauté de la journée m'avait engagé à faire une expérience intermédiaire, et l'on voit que c'était avec raison, puisque l'on pouvait dès ce moment juger, par un temps favorable, ce que serait l'influence de la lumière. Le lendemain 3, au matin, l'oxygène était à 40,0 ; à midi, 41,6, et le soir, 44,0. Le lendemain 4, au lever du soleil, le temps commence à changer, le ciel à se couvrir ; le matin, l'oxygène est de 39,8, et le soir, seulement de 39,9. Ainsi l'oxygénation n'a pas augmenté ; mais vers le soir, le temps se radoucit, le vent se remet au beau, et le lendemain 5, le temps est admirable de beauté. Dès le matin, l'oxygénation est de 40,0, et le soir, elle est de 53,6 ; en un seul jour, l'oxygénation a fait un pas considérable. Le samedi 6 avril, l'oxygénation était de 33,6, seu-

lement au matin; le soir, elle était de 41,4 ; mais la journée avait été beaucoup moins belle, le temps moins pur que le jour précédent; les autres journées présentent les mêmes résultats. Le 23 mai, après un jour pluvieux, l'oxygène était de 38,8, le temps s'élève, devient superbe à midi, et dès le soir, il y a 46,0 d'oxygène. Il est donc de toute évidence que la lumière agit ici d'une manière très-puissante, pour augmenter la quantité d'oxygène dissous par l'eau.

Quant à ce qui concerne l'azote, les résultats, ou plutôt le sens des variations est moins facile à apprécier, et cela se conçoit parfaitement. En effet, tout porte à croire que dans ces phénomènes, c'est sur l'oxygène et l'acide carbonique que les causes mises en activité par la lumière agissent avec plus ou moins d'énergie. L'azote ne joue évidemment qu'un rôle passif, et, le dirai-je, presque d'entraînement mécanique; c'est-à-dire que lorsqu'un gaz, par exemple l'oxygène, dissous en trop grande quantité par l'eau, se dégage et vient rejoindre l'air atmosphérique, ce passage continuel des bulles d'oxygène doit de toute nécessité entraîner de l'azote; de manière que les innombrables petites bulles qui viennent à la surface ne sont pas de l'oxygène pur, mais bien de l'oxygène qui, dans son passage à travers un liquide tenant de l'azote en dissolution, doit entraîner avec lui de l'azote. Supposons, d'un autre côté, que sous l'influence de causes particulières, l'oxygène dissous par l'eau vienne à disparaître, enlevé par la combustion d'une substance organique, ou par telle autre cause que l'on voudra imaginer; l'eau, s'appauvrissant d'oxygène, doit nécessairement en enlever par sa surface à l'air atmosphérique qui la touche. Cette couche très-mince d'air atmosphérique s'appauvrit à son tour d'oxygène; sans nul doute, le remplacement de celui-ci doit s'effectuer avec une excessive rapidité, eu égard aux lois qui président à la pénétration des gaz; mais cependant on peut concevoir que l'eau, dans un instant

très-court, ayant au-dessus d'elle une atmosphère moins riche en oxygène, ou, ce qui revient au même, plus riche proportionnellement en azote, doit aussitôt dissoudre une plus grande quantité de ce gaz. On peut, je le sais, faire théoriquement des objections à cette manière d'expliquer l'accroissement de la quantité d'azote. Toujours est-il que l'on ne peut admettre pour l'azote que le rôle passif.

VIII. En consultant avec soin le tableau, eu égard à la quantité de l'azote, on ne peut certainement rien apercevoir de clair et de précis; la vive agitation de l'eau, les limites numériques assez rapprochées, dans lesquelles ces phénomènes se passent, ne permettent pas de lire nettement la marche suivie par la variation de l'azote; mais heureusement que nous avons pour nous éclairer des ressources précieuses et des expériences bien intéressantes, par les confirmations qu'elles viennent donner aux belles expériences de Saussure, Sennebier, de Candolle, etc., sur l'action de la lumière dans le développement et la manière d'agir des parties vertes des végétaux.

La mer, au moment des fortes marées d'équinoxe, offre, à Saint-Malo surtout, où la variation du niveau de l'eau est si considérable, un moyen d'expérience très-remarquable, et je suis véritablement surpris qu'on n'ait pas encore songé à l'employer. A l'époque des grandes marées, la mer est, à Saint-Malo, à son plein vers 6 heures du matin, et, commençant alors à descendre, ce qu'elle fait, dans ces époques, avec rapidité, elle laisse sur les cavités des rochers, cavités quelquefois fort grandes, des quantités d'eau variables. Dans ces flaques de rochers, où l'eau séjourne habituellement, se développe une belle végétation d'algues marines. La mer vient deux fois en vingt-quatre heures balayer, nettoyer ces flaques, en y renouvelant de la manière la plus complète l'eau qui s'y trouve, et en laissant à sa place une eau parfaitement belle et pure, dont l'oxygénation peut être parfaitement connue. Ces cavités, ou

plutôt, car ce nom leur convient mieux, ces flaques sont libres et abordables, vers 7 à 8 heures; l'eau qui s'y trouve ne communique plus avec la mer, et est séparément soumise à l'influence combinée de la lumière et de la végétation sous-marine. Celle-ci n'est pas en souffrance dans le changement d'eau qui s'opère, *si le temps a été beau et la mer calme*, car les vagues qui accompagnent le flux ne sont pas assez fortes pour briser et déchirer même les plus fragiles des algues qui se développent dans ces flaques. Il en serait tout autrement par un vent très-vif et une mer agitée. On peut donc, de 2 à 3 heures, et avant que la mer ne vienne de nouveau envahir ces flaques, prendre de l'eau et l'étudier avec soin, ainsi que les gaz qu'elle peut dissoudre. Ensuite, la mer vient séjourner sur ces flaques jusque vers le soir 7 à 8 heures. La mer, en se retirant, laisse de l'eau pure et oxygénée comme celle que je soumettais à mes analyses. La nuit, et avec elle l'obscurité, couvre ces flaques jusqu'au retour de la mer, vers 3 à 4 heures du matin. Si à ce moment on puise encore de l'eau, on peut l'étudier avec les gaz qu'elle contient, et voir avec une extrême netteté l'effet produit soit par la lumière solaire, soit par l'obscurité sur les gaz que l'eau peut dissoudre. On se trouve ainsi dans les circonstances les plus heureuses pour étudier et vérifier les faits observés et décrits par de Saussure, Sennebier, de Candolle, etc.

Le 2 avril, à 3 heures du matin, j'ai donc été recueillir de l'eau dans une de ces flaques bien choisie; j'ai fait la même chose à 2^h30^m après midi, puis j'ai recommencé le 3 avril les mêmes expériences, et elles ont été d'un effet tellement net et décidé, que je me suis borné à ces deux séries d'expériences que je place ici sous les yeux.

Eau des flaques le 2 avril, à 8 heures du matin, avant l'action solaire.		Eau des flaques le 2 avril, à 3 heures du soir, après l'action solaire.		Eau des flaques le 3 avril, à 8 heures du matin, avant l'action solaire.		Eau des flaques le 3 avril, à 3 heures du soir, après l'action solaire.	
Total du gaz.	Composition.	Total du gaz.	Composition.	Total du gaz.	Composition.	Total du gaz.	Composition.
	C. 43.62	c.c.	C. 11,60	c.c.	C. 42,53	c.c.	C. 11,59
132,20	O. 21,25	145,00	O. 76,04	132,90	O. 20,78	144,90	O. 74,65
	A. 67,32		A. 57,36		A. 69,59		A. 58,66
	132,20		145,00		132,90		144,90

Ces expériences consécutives, favorisées par le temps le plus convenable, confirment ce qui a été dit pour le volume total du gaz et l'oxygène qui s'y trouve ; mais de plus elles sont, relativement à l'azote, très-concluantes. Il est bien évident ici que si l'on considère ce qui s'opère depuis le matin jusqu'à 3 heures, c'est-à-dire sous l'influence solaire, on voit l'oxygène se dégager (nous le démontrerons plus loin) sous forme de petites bulles qui sortent en petillant de toutes les parties de l'eau, bien que celles-ci, comme l'expérience le prouve, retienne considérablement de ce gaz. Or, il est bien clair que l'oxygène entraîne mécaniquement avec lui le gaz azote dissous. Afin de rendre plus concluante encore cette expérience, j'ajouterai que je l'avais déjà faite sur des eaux douces, non pas riches en algues ou plantes aquatiques, mais parfaitement garnies de monadaires microscopiques de couleur verte, et que les résultats ont été non pas seulement analogues, mais presque numériquement semblables. On peut donc raisonnablement dire que les faits qui se passent ici sont identiques avec ceux que j'ai signalés dans l'eau douce.

IX. On ne verra pas sans intérêt la même série d'expériences sur l'eau douce mise en regard des expériences sur l'eau de mer, d'autant mieux que dans le travail que j'ai publié, et qui a été inséré dans les *Mémoires de l'Académie de*

Bruxelles, les mêmes nombres, bien écrits dans les *Annales de Physique et de Chimie*, n'ont pas été convenablement disposés dans la publication belge (1) : les expériences avaient été faites sur un ballon de même grandeur, avec les mêmes précautions et en suivant les mêmes procédés. Le volume de l'air, extrait le matin à 7 heures (un peu trop tard pour la comparaison que j'établis), était de 91,2 ; il contenait 11,01 pour 100 parties d'acide carbonique, et le gaz restant, privé d'acide carbonique, contenait 28,90 d'oxygène. Le soir, à 4ʰ30ᵐ, le gaz extrait, égal à 140ᶜ·ᶜ·,8, contenait 5 pour 100 d'acide carbonique, et le gaz dégagé de cet acide contenait 56 d'oxygène. D'après cela on trouve, en les calculant, les résultats suivants, inscrits dans ce tableau comparatif :

Eau du vivier à 7 heures du matin, presque avant l'action solaire.			Eau du vivier à 4 heures 30 minutes après l'action solaire.		
Total du gaz extrait.	Composition.		Total du gaz extrait.	Composition.	
91,2	C.	10,2	140,8	C.	7,50
	Oxyg.	23,4		Oxyg.	74,70
	Azote.	57,6		Azote.	58,60
		91,2			140,80

Dans ce dernier tableau, on voit que la quantité d'azote ne varie pas sensiblement, tandis que dans l'eau de mer cette quantité marche de 57,36 à 67,32. Mais qu'on réfléchisse à ce fait, que, lorsque la nuit arrive, pour l'eau du vivier, l'oxygène dissous est en quantité considérable, et l'eau n'est pas renouvelée, comme dans le cas de la mer ; par conséquent la quantité d'acide carbonique qui, la nuit, augmente beaucoup, puisqu'elle passe de 5 pour 100 à 11 pour 100, peut se former au moyen même de l'oxygène que

(1) Je n'ai pu revoir les épreuves imprimées.

l'eau possède en abondance, tandis que dans l'eau de mer il ne peut se former d'acide carbonique qu'au moyen d'une absorption et dissolution successives de l'oxygène de l'air atmosphérique par l'eau des flaques, et que là, par l'action des végétaux, il est absorbé et sert à la production de l'acide carbonique. Cette évolution d'oxygène emprunté à l'air atmosphérique rend compte de la variation plus considérable de l'azote qui est mécaniquement entraîné. Mais, dira-t-on, pour l'eau douce où la quantité d'oxygène était presque numériquement la même que pour l'eau de mer, il paraît étonnant qu'on ne trouve au matin que 10,2 d'acide carbonique, tandis qu'on en trouve 43,62 dans l'eau de mer. Je répondrai que, dans l'eau douce, il y avait, non pas des végétaux, mais presque exclusivement des animalcules ou monadaires microscopiques de couleur verte : *Enchelis monadina virescens subsphærica* (Bory); *Monas pulvisculus hyalina margine virescente* (Muller); *Monas bicolor* (Ehr.); *Chlamidomonas pulvisculus* (Ehr.); etc.; tandis que, dans l'eau de mer, il n'y avait que les végétaux que j'ai fait connaître plus haut. La manière d'agir de ces différents êtres peut donc être très-différente sous le rapport de l'acide carbonique, sans que j'aie pour le moment à le rechercher. J'ai dit que l'oxygène se dégageait de toutes les parties de l'eau de mer lorsque celle-ci, dans les flaques, était convenablement riche en oxygène. Pour le prouver, il fallait recueillir les bulles microscopiques, mais très-nombreuses, qui arrivent à la surface; pour cela j'ai eu recours au même moyen dont j'avais déjà fait usage pour l'eau douce. Au moment où déjà l'oxygénation était très-grande, j'ai enfermé avec précaution, et opérant dans la flaque même, de l'eau dans un ballon de 6 litres que j'ai placé, soutenu le col en bas, la partie supérieure de la panse du ballon arrasant la surface de l'eau. J'avais placé au col du ballon un bouchon qui avait deux ou trois ouvertures assez fines pour que les variations de pression se fissent sentir

parfaitement dans l'intérieur du ballon, sans que les bulles de gaz qui se dégagent du fond de l'eau pussent entrer par le col dans le ballon. Celui-ci a été placé dans l'eau à midi, et à 3 heures nous retirons, avec précaution, le gaz qui, se dégageant dans l'intérieur du ballon, est venu en occuper la partie supérieure. Le volume du gaz, ainsi dégagé, est de 21$^{c.c.}$,2 qui, analysé, a donné 2,01 d'acide carbonique, et le reste du gaz contenait 47,80 d'oxygène. Aussi ce gaz, qui est en abondance, versé dans l'atmosphère, contient, au lieu de 20,8 d'oxygène, la quantité 47,80. Donc, lorsqu'on voit, sous l'influence solaire, l'eau petiller à la surface et au-dessus des végétaux marins qui se développent dans son sein, on peut assurer que c'est de l'air riche en oxygène qui devient libre. Afin de vérifier ce fait d'une manière différente, mais tout aussi directe, j'ai pris un flacon à l'émeri plein d'eau, et je me suis doucement approché d'un vivier au moment où l'air était très-calme, puis ouvrant le flacon dont la tête était plongée dans l'eau, j'ai doucement vidé l'eau du flacon de manière à faire entrer dans son intérieur l'air qui touchait la surface de l'eau au moment où je savais que l'oxygénation de l'eau était la plus vive. J'avais choisi une flaque d'eau bien abritée, et un jour où le vent et les mouvements de l'air étaient insensibles. Je n'espérais pas que l'eudiomètre accuserait des différences dans l'air atmosphérique ainsi recueilli; je me trompais, car la moyenne de six expériences a été de 23,67 pour la quantité d'oxygène que cet air contenait, et aucune de ces expériences n'a donné moins de 23. Je puis donc assurer, avec une complète certitude, que, lorsque l'air est très-calme, il y a à la surface de l'eau, dans les circonstances ci-dessus détaillées, une quantité d'oxygène sensiblement plus grande que celle que contient l'air atmosphérique dans les circonstances normales (20,8).

X. Cette série d'expériences sur les flaques d'eau laissées par la mer qui se retire vient jeter un grand jour sur les faits

qui précèdent; mais de suite la première question qui me sera faite sera celle-ci : Avez-vous trouvé dans l'eau de mer des animalcules verts ou rouges assez nombreux pour légitimer votre explication?

J'ai soumis l'eau de mer sur laquelle j'opérais à des investigations microscopiques aussi nombreuses que patientes, et je n'ai pas trouvé d'infusoires en quantité suffisante; bien plus, ils y sont très-rares, ce que tous les micrographes savent fort bien; car, pour trouver de ces animalcules en grande quantité, il faut prendre l'eau qui avoisine et touche les plantes marines, de l'eau calme et non soumise, comme celle que j'observais, à de grands mouvements. Ce n'est donc pas en invoquant la présence et l'action des animalcules qu'il me sera permis d'expliquer ces phénomènes, qui, certes, doivent avoir lieu sur une toute autre échelle dans les zones de l'Océan, où les quantités d'infusoires contenus dans l'eau de la mer sont tellement considérables, que non-seulement l'eau en est vivement colorée, mais qu'elle en perd quelquefois une partie de sa liquidité (1). Là, l'oxygénation et la désoxygénation de l'eau doivent marcher d'une manière très-rapide, et l'air atmosphérique qui recouvre ces zones doit contenir des quantités très-variables d'oxygène et d'acide carbonique, suivant le moment où l'analyse viendra l'interroger.

Dans ces derniers temps, M. Boussingault a eu l'idée de comparer, sous le rapport de l'acide carbonique, et au moyen des nouveaux procédés inventés par lui et M. Dumas, l'air atmosphérique pris dans Paris et pris près de Montmorency. M. Boussingault et son collaborateur, M. Lewy, n'ont pas trouvé de différence bien sensible; il en eût été tout autrement s'ils avaient analysé l'air pris à la surface d'une eau riche en animalcules verts ou rouges, ou en algues, telle,

(1) Voyage de la frégate la *Vénus*, en 1839. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1841.)

par exemple, que l'eau sur laquelle j'ai expérimenté à Saint-Servan, en choisissant pour des expériences comparatives les moments où les effets produits sont à leur maximum; ou telle encore que l'eau de l'Océan lorsqu'elle est colorée par des animalcules microscopiques.

Ce que je viens de dire pour l'acide carbonique, je le dirai aussi pour l'oxygène, et là j'ai pour moi les résultats mêmes trouvés par M. Lewy lors de son voyage du Havre à Copenhague. Il est vrai que, si l'on opère sur l'air pris à la surface de la mer en un moment où les circonstances atmosphériques seules, et non la présence d'infusoires, favorisent l'émission d'oxygène, il faudra employer le procédé de MM. Dumas et Boussingault; l'eudiomètre ne suffira plus, tandis qu'en opérant comme je l'ai fait dans les doubles circonstances favorables dont je viens de parler, et dans lesquelles je me suis placé, l'eudiomètre sera parfaitement suffisant.

Sous un rapport, j'ai à m'applaudir d'avoir eu à agir sur une mer parfaitement limpide et privée d'animalcules, ce qui est le cas le plus habituel, puisque, malgré cette circonstance, j'ai constaté une variation sensible et parfaitement appréciable dans le chiffre du gaz oxygène dissous. Cette faculté que possède l'eau de mer, à quoi est-elle donc due? Quelle est la cause qui la produit? Je suis nécessairement obligé d'être ici d'une extrême réserve; ma conviction personnelle m'entraîne à croire que ces phénomènes se rapprochent trop de ceux produits dans des circonstances analogues pour qu'on ne soit pas conduit à admettre dans l'eau de la mer la présence de ces derniers êtres organisés, dont le microscope n'a pu me déceler la présence, malgré les ressources des instruments optiques les plus puissants; mais je n'avancerai cette explication que comme une conviction personnelle. Quoi qu'il en soit, les faits que j'ai exposés dans ce travail me paraissent d'un tel intérêt pour l'explication d'une foule de phénomènes physiologiques, que je supplie-

rai la Commission nommée par l'Académie, pour l'étude de l'air atmosphérique, de vouloir bien employer son influence puissante pour organiser des recherches analogues aux miennes dans différents lieux, surtout dans ceux qui sont plus favorisés que celui que j'ai choisi, sous le rapport de l'influence lumineuse. Il y a, je n'en doute pas, dans l'étude que j'ai commencée, une foule de faits qui doivent m'échapper, et qui se présenteront d'eux-mêmes à d'autres observateurs, s'ils sont mieux placés que moi dans des circonstances de climat plus favorables. L'intérêt même qui se rattache à ces recherches se conçoit parfaitement. On sait, par exemple, que les mers tropicales contiennent une foule d'animaux et de plantes que nous ne voyons jamais dans les latitudes des pays plus froids; certes la chaleur et la lumière suffisent déjà pour expliquer leur présence exclusive dans les zones équatoriales; mais il me semble que, s'il est prouvé que les eaux de la mer sous les tropiques soient beaucoup plus riches en oxygène et en acide carbonique, comme la respiration est pour les animaux et les végétaux au moins aussi indispensable que la présence de la chaleur et de la lumière, on aura trouvé ainsi un fait qui pourra souvent servir de guide. Si certaines mers sont, à raison de leur peu de profondeur et de leur situation, riches en animalcules microscopiques, riches en algues, les phénomènes ci-dessus détaillés s'y déploieront avec toute leur énergie; on conçoit donc que là seulement pourront naître et se développer des êtres qui ailleurs ne trouveraient pas ces circonstances qui peuvent leur être indispensables. Supposez encore des mers peu profondes et dont le fond serait riche en carbonate terreux. Si la chaleur et la lumière sont assez favorables pour que des algues et des animaux se développent dans ces mers, on voit que l'acide carbonique apparaîtra périodiquement et en quantité considérable. Ce dissolvant des carbonates par eux-mêmes insolubles permettra à ces sels de venir, dissous dans les eaux, se prêter à toutes

les évolutions que réclament les phénomènes de la vie chez une foule d'êtres qui vivent dans la mer.

Croit-on aussi que ces mouvements, bornés, il est vrai, dans les limites numériques, mais s'effectuant dans des masses immenses d'eau, ne puissent atteindre l'air atmosphérique dont on a jusqu'à présent regardé la composition comme invariable? Croit-on par conséquent que tous les phénomènes de la vie, chez les animaux comme chez les végétaux, n'en puissent être modifiés? Il y a plus (mais où ne va-t-on pas lorsqu'on ouvre le champ des conjectures, même en ne s'appuyant que sur un seul fait?) : on peut arriver à l'explication raisonnable de la végétation gigantesque qui a dû couvrir le globe dans les époques antédiluviennes. Tout porte à croire que l'atmosphère n'a pas été telle que nous la voyons de nos jours, et en lui supposant une épaisseur de quelques milliers de mètres plus considérable qu'elle ne l'est aujourd'hui, on arrive, en supposant aussi à la superficie du globe terrestre une température plus élevée que celle qui existe actuellement, mais favorable cependant à la végétation de 30 à 35 degrés centigrades, on arrive à ce fait curieux, que la vapeur d'eau se répandant au milieu d'une atmosphère suffisamment étendue, le poids de la vapeur d'eau qui existe au-dessus de chaque couche est précisément égal à la force élastique que la vapeur possède dans cette couche; or on sait parfaitement que cette circonstance étant remplie, la formation des nuages et la formation de la pluie sont impossibles; l'air, par conséquent, est toujours d'une transparence et d'une sérénité extrêmes, bien qu'il tienne assez de vapeur en dissolution pour fournir à toutes les exigences de la vie végétale la plus luxuriante. La présence continuelle de la lumière et de la chaleur agit sur les eaux pour y développer les phénomènes qui donnent lieu à de grands mouvements d'oxygène et d'acide carbonique, et concourir à activer encore le développement des êtres organisés pour qui ces circonstances sont nécessaires, l'acide carbonique

dans ces grandes évolutions gazeuses étant enlevé avec lenteur à des carbonates dont les bases seraient livrées à d'autres acides.

XI. Je n'ai pas parlé, dans les faits qui précèdent, de la variation de l'acide carbonique. J'avais longtemps espéré que l'égalité de volume qui existe entre l'oxygène et le gaz acide carbonique, c'est-à-dire que la propriété que possède l'acide carbonique de contenir un volume d'oxygène égal au sien propre, me permettrait de saisir avec facilité, par la comparaison des nombres qui représentent les variations d'acide carbonique et d'oxygène, quelles sont les lois qui président à ces changements. Mais la facilité avec laquelle l'oxygène et même l'acide carbonique abandonnent l'eau pour se répandre dans l'atmosphère, m'a rendu la vérification de ce point impossible. Il serait cependant d'un grand intérêt d'établir, et c'est ma conviction, qu'ici la quantité d'oxygène fournie par les eaux dépasse de beaucoup celle à laquelle pourrait donner lieu par sa décomposition l'acide carbonique dissous par les eaux; et s'il en était ainsi, ne faudrait-il pas de toute nécessité admettre la décomposition de l'eau sous l'influence solaire par des êtres végétaux ou animaux convenablement organisés? Ce fait, que rend probable la grande quantité d'hydrogène fixée par les parties vertes des végétaux marins et des animalcules verts, est encore sans preuve directe, tandis qu'il n'en est pas ainsi pour la décomposition de l'acide carbonique, corps cependant si stable devant nos moyens d'analyse.

Toutefois, l'inspection attentive des tableaux précédents montre évidemment que la variation d'acide carbonique est en sens inverse de la variation de l'oxygène. C'est pour le moment le seul point qu'il soit rigoureusement possible d'avancer.

XII. Résumons donc les résultats de ce travail, ce qui sera court et facile, en nous bornant aux faits matériels, sans nous permettre aucune déduction. Ils confirment ce que

j'ai eu l'honneur d'écrire à l'Académie dans le mois d'octobre 1843.

1°. Les eaux de la mer, sur les côtes de Saint-Malo, et à l'époque de l'hiver et du printemps, dissolvent moins d'air atmosphérique que les eaux douces. Pour celles-ci, la quantité de gaz dissous varie depuis $\frac{1}{30}$ jusqu'à $\frac{1}{25}$, et même $\frac{1}{20}$ de leur volume. Pour l'eau de la mer, la quantité varie de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{30}$. Aussi, par l'ébullition, les eaux douces abandonnent-elles plutôt que celles de la mer le gaz qu'elles renferment.

2°. Dans les circonstances normales, l'eau douce (que ce soit de l'eau distillée parfaitement aérée ou de l'eau limpide d'un fleuve suffisamment rapide) contient une quantité d'oxygène dissous qui s'élève à 32 pour 100; celle de l'acide carbonique, plus variable, va de 2 à 4 pour 100. Pour l'eau de mer, dans les mêmes circonstances, et je suppose dans le premier cas comme dans le second un ciel toujours couvert, la quantité d'acide carbonique dissous est habituellement de 9 à 10 pour 100, et la quantité d'oxygène est de 33 pour 100.

3°. L'eau de mer, sous l'influence de la lumière solaire et diffuse, même avec une mer agitée, contient une quantité variable des trois gaz suivants : acide carbonique, oxygène et azote. Ces variations sont plus prononcées lorsque la mer est calme.

4°. Après une succession de beaux jours, la quantité d'oxygène dissous va croissant. C'est pendant les jours de plus vive lumière qu'elle atteint son maximum.

5°. L'oxygène et l'acide carbonique marchent en raison inverse l'un de l'autre; mais les nombres qui représentent ces variations ne sont pas identiques, ou plutôt ne forment pas une somme constante.

6°. Les limites entre lesquelles varient les quantités d'oxygène dissous, du jour le plus sombre et le moins convenable au jour le plus propice, sont de 31 à 39 pour 100. Ces rapports représentent la composition de volumes égaux du gaz

extrait dans les deux circonstances. Mais comme, par un beau temps, la quantité du gaz extrait d'un même volume d'eau de mer augmente beaucoup, on peut dire, et avec plus d'exactitude, que 5 $\frac{1}{2}$ litres d'eau de mer renferment, par un temps qui varie du mauvais au beau, ou de la plus faible àla plus forte influence lumineuse, une quantité d'oxygène qui varie entre 29$^{c.c.}$,70 et 53$^{c.c.}$,60; limites, comme on le voit, bien plus éloignées que les précédentes.

7°. Sur les flaques, où séjourne l'eau de mer et où se développe une belle végétation, ces limites sont beaucoup plus éloignées encore, puisque, déterminées en centimètres cubes, elles vont pour l'oxygène de 20$^{c.c.}$,78 à 76$^{c.c.}$,04.

8°. L'observation la plus attentive de l'eau de mer libre ne démontre la présence d'animalcules microscopiques qu'en nombre insignifiant.

9°. Lorsque l'eau de mer est riche en oxygène dissous, ce gaz est versé dans l'atmosphère.

10°. Sur l'eau des flaques, où la végétation est belle, le développement et par suite le dégagement de l'oxygène dans l'air atmosphérique sont assez considérables pour que l'on puisse, au moyen de l'eudiomètre de Volta, en choisissant un air très-calme et des circonstances lumineuses propices, trouver dans l'air qui avoisine la surface de l'eau une quantité d'oxygène plus grande que celle qui est habituellement dans l'atmosphère; car elle s'élève en volume à 23 ou 24 pour 100.

11°. Les mêmes phénomènes, plus prononcés dans les eaux calmes, doivent se présenter à moindre profondeur que dans les eaux agitées par le vent ou les marées.

RECHERCHES RELATIVES A L'INFLUENCE QUE LE NOMBRE ET LA PERMANENCE DES TACHES OBSERVÉES SUR LE DISQUE DU SOLEIL PEUVENT EXERCER SUR LES TEMPÉRATURES TERRESTRES ;

PAR M. ALFRED GAUTIER.

La publication faite au mois de février 1844, dans le nº 495 des *Astronomische Nachrichten*, par M. Henri Schwabe, astronome à Dessau, du nombre de groupes de taches du soleil qu'il a observées, année par année, de 1826 à 1843, ainsi que du nombre de jours sans taches qu'il a notés dans chacune de ces années, m'a inspiré le désir de comparer ces nombres avec les températures moyennes observées dans ces mêmes années sur divers points de la terre, afin de chercher à constater si l'apparition des taches a quelque influence sur les températures terrestres. On sait que les recherches de sir William Herschel sur ce sujet l'avaient amené à croire que plus il y a de taches, plus il y a d'émission de chaleur solaire; et toute opinion énoncée par ce grand observateur mérite la plus sérieuse attention (1). La série d'observations de M. Schwabe est peut-être la première de ce genre qui présente, par sa durée et par l'assiduité qui a été déployée, une base sur laquelle il soit possible de s'appuyer avec quelque confiance pour chercher à décider la question. M. Schwabe est connu des astronomes par d'autres observations délicates, soit sur la position excentrique de l'anneau de Saturne relativement à la planète qu'il entoure, soit sur la comète d'Encke dans son apparition de 1838. Mais ce sont les observations du soleil qui l'ont le plus occupé, et il l'a observé, en moyenne, deux cent cin-

---

(1) Voyez à ce sujet l'*Analyse historique de la vie et des travaux de sir W. Herschel*, par M. Arago, insérée dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1842, page 518.

quante-deux jours de chaque année, pendant dix-huit ans. Les extrêmes du nombre de jours d'observations du soleil dans l'année, pendant cet intervalle, tombent sur 1843, où ce nombre s'est élevé à trois cent vingt-quatre jours, et sur 1837, où il n'a été que de cent soixante-huit jours. M. Schwabe a fait ses observations avec deux lunettes de Fraunhofer de 3 $\frac{1}{2}$ pieds et de 6 pieds de longueur focale, en y adaptant ordinairement des grossissements de quarante-cinq et de soixante-quatre fois. Il a réduit, en général, leur ouverture respective à 1 $\frac{3}{4}$ pouce et à 2 $\frac{1}{2}$ pouces, soit afin de prévenir le fendillement des verres colorés, soit afin de pouvoir en employer de plus clairs. Il a fait ordinairement usage de verres jaunes, verts ou bleus. On trouve, dans divers volumes du *Journal astronomique* de M. Schumacher, plusieurs comptes rendus intéressants, rédigés par M. Schwabe, sur ses observations du soleil; mais il ne paraît pas s'être encore occupé de la comparaison de ses résultats avec les températures terrestres; et M. Arago est le seul astronome, à ma connaissance, qui ait, depuis sir William Herschel, dirigé sur ce sujet l'attention des observateurs (1). Des comparaisons de ce genre, un peu étendues, peuvent s'effectuer maintenant bien plus facilement que du temps d'Herschel, à cause du grand nombre de stations où l'on fait actuellement des observations thermométriques régulières.

Si l'on jette un premier coup d'œil sur le tableau de M. Schwabe, du nombre annuel de groupes de taches et de jours sans taches, tableau que j'ai reproduit sous le n°. 1, en le subdivisant en sections et en y ajoutant quelques colonnes de plus, on remarquera que l'année 1828, qui a été une année chaude dans la zone tempérée boréale, a été abondante en taches (225 grandes) et n'a présenté aucun

(1) Voyez les résumés des observations météorologiques faites à l'Observatoire de Paris, publiés par M. Arago, il y a déjà un certain nombre d'années, dans divers volumes des *Annales de Chimie et de Physique*.

jour sans taches, mais que l'année 1834, très-chaude aussi, du moins en Europe, a été au contraire une année où M. Schwabe n'a observé que 51 groupes de taches, et où il a noté cent vingt jours de soleil sans taches. Les années froides, 1829 et 1838, ont été très-abondantes en taches, et M. Schwabe n'y a noté aucun jour d'observation où le soleil n'en présentât pas. Il a remarqué une sorte de périodicité dans le phénomène des taches pendant l'intervalle qu'embrassent ses observations. Après cinq ou six années consécutives où le nombre des groupes de taches a été très-considérable, et celui des jours sans taches nul ou presque nul, il a vu se succéder trois ou quatre années où il y avait sensiblement moins de groupes et un bien plus grand nombre de jours sans taches; puis la série des années d'abondance de taches a reparu, et ainsi de suite. Il résulte de son tableau général, que l'année 1826, celle où il a commencé son cours d'observations du soleil, ne présenta pas un très-grand nombre de groupes de taches (118) et offrit vingt-deux jours d'observations du soleil sans qu'il eût de taches, sur un nombre total de deux cent soixante-dix-sept jours d'observations dans l'année. Les cinq années suivantes, 1827 à 1831, n'ont présenté, en revanche, presque aucun jour sans taches, et le nombre des groupes de taches y a été, en moyenne, de 185 par année. Dans les quatre années, 1832 à 1835, M. Schwabe n'a observé, en moyenne, que 85 groupes de taches par année, et le nombre annuel moyen de jours sans taches a été de quatre-vingt-un. Les quatre années, 1836 à 1839, n'ont offert aucun jour d'observations du soleil sans qu'il ait présenté des taches, et il n'y a eu que trois jours sans taches en 1840. Le nombre moyen annuel de taches dans ces cinq années a été de 240. Enfin, les trois dernières années, 1841 à 1843, ont présenté, en moyenne, soixante-seize jours sans taches et 68 groupes de taches par année.

Examinons maintenant quelles ont été les températures

pendant ces divers intervalles. Je n'ai pu encore me procurer que celles de Paris, de Genève et de l'hospice du Grand Saint-Bernard, qui comprennent la période entière de dix-huit ans, et j'ai inséré leurs températures moyennes annuelles dans le tableau ci-joint n° 1. J'ai obtenu aussi, grâce à la riche collection de résultats thermométriques contenue dans les Mémoires de M. Dove insérés dans le *Recueil de l'Académie de Berlin* pour 1838 et 1839, les températures d'une bonne partie de ces mêmes années pour un grand nombre d'autres stations en Europe et aux États-Unis d'Amérique, et j'en ai formé le tableau n° 2.

Je remarquerai d'abord que le milieu des trois premiers petits groupes ou sections d'années ci-dessus indiquées, et que je désignerai par les lettres (*a*), (*b*), (*c*), présente une année pour ainsi dire caractéristique du groupe auquel elle appartient. Pour la première et la troisième section, ce sont les années très-froides 1829 et 1838; pour la seconde, c'est l'année 1834, très-chaude en Europe; pour la quatrième, c'est l'année 1843, qui a été très-chaude à Paris.

La moyenne, en degrés centigrades, des températures annuelles à Paris pendant les années 1827 à 1831, qui forment la section (*a*), a été de.................. 10°,71

Celle des années 1832 à 1835, ou de la section (*b*), a été de.............................. 11°,06

Celle des années 1836 à 1840, ou de la section (*c*), a été de.............................. 10°,31

Enfin, on peut former une quatrième section (*d*) des trois années 1841 à 1843, et de l'année 1826 qui présente les mêmes caractères que celles-ci sous le rapport des taches. Le nombre moyen annuel des groupes de taches dans ces quatre années est de 81, et celui des jours sans taches de 62. La température moyenne de Paris, correspondante à cette section (*d*), a été de........................ 11°,24

Ainsi, en prenant la température moyenne de

Paris dans les dix années (*a*) et (*c*), où il y a eu presque toujours des taches sur le soleil, et où M. Schwabe a observé, en moyenne, 212 groupes par an, on trouve........................... 10°,51
Tandis que pour les huit années (*b*) et (*d*), où le nombre moyen des groupes de taches observé par an n'a été que de 83, et où celui des jours sans taches a été de 72 par année, la température moyenne a été de........................... 11°,15

La différence est, comme on le voit, de...... 0°,64
ou d'un peu plus d'un demi-degré dans le sens contraire à celui de l'opinion d'Herschel.

A Genève, les températures moyennes annuelles ont été respectivement :

Pour la section (*a*)...	9°65 centigr.	Pour la section (*b*)...	10° 11
Pour la section (*c*)...	9,02	Pour la section (*d*)...	9,21
Ce qui donne pour les moyennes de (*a*) et (*c*).	9,33	Et pour les moyennes de (*b*) et (*d*)........	9,66

La différence y a été, par conséquent, de 0°,33 ou d'un tiers de degré, dans le même sens qu'à Paris.

On peut remarquer dans ces deux stations un certain degré de proportionnalité entre le nombre des groupes de taches et la température. Ainsi les années formant la section (*c*), et qui ont eu plus de groupes de taches que celles de la section (*a*), ont été aussi un peu plus froides. Mais l'année 1828 est anomale sous ce rapport, puisqu'elle a été généralement chaude, quoiqu'elle ait présenté 225 groupes de taches et que M. Schwabe n'y ait noté aucun jour sans taches. L'année 1831 est aussi un peu dans le même cas, mais le nombre de groupes de taches n'y a été que de 149. La petitesse des moyennes (*c*) et (*d*), à Genève, relativement à (*a*) et à (*b*), peut tenir en partie à ce que la position de l'observatoire météorologique a été un peu changée,

depuis 1836, dans cette station (1). A Genève, comme à Paris, l'année la plus froide, dans l'intervalle total des dix-huit ans, a été 1829, et la plus chaude, 1834; la différence entre ces deux années a été de 2°,38 à Paris, et de 2°,73 à Genève. Dans la première de ces années, M. Schwabe a compté 199 groupes de taches, et point de jours d'observations sans taches; dans la seconde, 51 groupes seulement, et cent vingt jours sans taches.

Les années de température *maximum* et *minimum* sont aussi les mêmes à la station du Grand Saint-Bernard, et la différence y a été de 2°,37 comme à Paris.

La température moyenne au Saint-Bernard a été :

Pour la sect. d'années (*a*) de	— 1°39 cent.	Pour la sect. (*b*) de	— 0°87
Pour la sect. d'années (*c*) de	— 1,22	Pour la sect. (*d*) de	— 1,37
Ce qui donne pour (*a*) et (*c*)	— 1,3	Pour (*b*) et (*d*).....	— 1,12

La différence est dans le même sens que les précédentes, mais elle n'est que de 0°,18 ou d'à peine $\frac{1}{5}$ de degré. Il ne serait, du reste, pas étonnant que la raréfaction de l'air qui a eu lieu déjà dans cette station y rendît moins sensibles, dans les températures annuelles, les différences qui pourraient exister dans l'action calorifique du soleil, lors même que leur effet immédiat devrait être un peu plus prononcé.

Je passe maintenant aux stations pour lesquelles j'ai eu à ma disposition un moindre nombre d'années d'observations thermométriques. J'ai considéré séparément, dans le tableau n° 2, les stations d'Europe et celles d'Amérique, en les rangeant dans l'ordre des latitudes, du nord au sud. Celles d'Europe sont au nombre de trente-trois, depuis l'Islande jusqu'à l'Italie, ou depuis 64 jusqu'à 44 degrés de latitude nord, et comprennent, en moyenne, onze ans d'observations, dont environ cinq d'années qui ont présenté un assez grand

(1) L'année 1842, qui fait partie de la section (*d*), a été particulièrement froide à Genève dans les deux premiers mois, quoique le froid extrême n'y ait pas été très-grand.

nombre de jours sans taches sur le soleil, et six d'années où M. Schwabe a toujours observé des taches. Le nombre des années de la première classe n'a jamais été plus petit que trois, et celui de la seconde plus petit que cinq. La différence moyenne des températures annuelles de ces deux classes d'années s'élève à 0°,565 centigrades dans le même sens que les précédentes, et se rapproche beaucoup du résultat trouvé plus haut pour Paris d'après dix-huit ans d'observations.

Parmi les trente-trois stations, il n'y en a que deux, la première et la dernière du tableau, qui aient donné des résultats en sens contraire ou négatifs : ce sont Reikiavig en Islande, et Parme en Italie. A Reikiavig, d'après onze années d'observations comprises entre 1826 et 1835, les cinq années de la première classe ont donné une température moyenne annuelle inférieure de 1°,07 à la moyenne des six années de la deuxième classe, ce qui tient principalement à ce que l'année 1828 a été extraordinairement chaude dans cette station, tandis que 1834 n'y a pas été une année chaude, d'après les valeurs rapportées par M. Dove. Quant à Parme, j'ai employé les résultats des quatorze années d'observations, 1826 à 1839, rapportés par M. Colla dans ses *Annuaires astronomiques*. Les cinq années de la première classe y donnent une température moyenne inférieure de 0°,45 à celle des neuf années de la deuxième classe, ce qui tient à ce que, d'après ces observations, les années 1830 et 1831 ont été très-chaudes à Parme et plus chaudes que 1834, et à ce que 1826 y a été une année extraordinairement froide.

Les observations de Milan, dont j'ai réuni dix-sept années, 1826 à 1842, extraites soit du travail de M. Dove, soit de la *Bibliothèque italienne*, m'ont donné une différence presque nulle, l'année 1834 y ayant été peu chaude et ayant été précédée d'années du même genre, et suivie de quelques années froides.

Quant aux stations d'Europe entrant dans le tableau n° 2,

où la différence moyenne des températures a eu lieu dans le sens ordinaire ou positif, voici celles où cette différence a été le plus sensible :

La différence des températures moyennes des deux classes d'années s'est élevée

A Regensburg,	d'après	9	ans d'observations, à	+ 1°24
Helsingfors,	"	11	"	1,15
Édimbourg,	"	15	"	1,05
Bâle,	"	9	"	0,98
Zittau,	"	10	"	0,97
Dantzick,	"	13	"	0,96
Smetschna (Bohême),		8	"	0,96
Berlin,	"	14	"	0,94
Berne,	"	10	"	0,90

La seconde partie du tableau n° 2 comprend vingt-neuf stations aux États-Unis et au Canada en Amérique, situées entre 45°,5 et 39°,5 de latitude nord, pour chacune desquelles j'ai pu, en moyenne, faire usage, d'après les Mémoires de M. Dove, de onze années d'observations. Comme elles étaient toutes rapportées en degrés de l'échelle de Fahrenheit, je n'ai réduit en degrés centigrades que les moyennes générales des différences. Les années peu abondantes en taches y sont en moindre nombre que les autres; mais je n'ai admis dans le tableau que les stations où les observations comprenaient cependant au moins trois de ces années formant la première classe. Comme, dans cette région, l'année 1834 n'a pas été très-chaude, tandis que 1828 et 1830 l'ont été, il en résulte que la température moyenne des années de la section (*a*) est assez généralement supérieure à celle de (*b*). La section (*c*), composée d'années à taches plus nombreuses encore que celles de la section (*a*), présente généralement une température moyenne plus basse que (*b*) dans ces stations comme en Europe. Quant aux températures du groupe (*d*), elles m'ont manqué, sauf celle de l'année 1826, qui a été assez chaude en Amérique comme en Europe.

Il résulte de ces diverses circonstances que, pour un assez

grand nombre des stations en Amérique dont les observations ont été à ma disposition, la température des années à taches nombreuses, ou de deuxième classe, se trouve, en moyenne, un peu plus élevée que celle des années à taches moins nombreuses, ou de première classe; en sorte que la différence entre ces moyennes est du nombre de celles que j'ai désignées par le signe négatif. On peut voir, par le tableau, que sur vingt-neuf stations il y en a onze qui sont dans ce cas. Ces onze stations donnent, en moyenne, une différence de — 0°,75 Fahrenheit, soit de — 0°,42 centigrade; tandis que les dix-huit autres donnent une différence moyenne de + 0°,63 Fahrenheit, soit de + 0°,35 centigrade. Si l'on prend la moyenne générale des vingt-neuf stations, on obtient une différence positive, mais qui n'est que de 0°,11 Fahrenheit, soit de 0°,06 centigrade.

Il me semble résulter de l'ensemble de ce que je viens d'exposer, qu'il y a quelque probabilité à ce que celles des années dont il a été question dans ce petit travail, qui ont présenté le plus grand nombre de taches sur le soleil et qui n'ont offert presque aucun jour sans taches, ont été, en moyenne, un peu moins chaudes que les années où il y a eu moins de taches et où il y a eu plus de jours sans taches. Mais il me paraît évident, toutefois, qu'avant que la question puisse être décidée, il faut encore un plus grand nombre de stations et un plus grand nombre d'années d'observations, afin qu'on puisse bien constater s'il y a liaison permanente entre ces phénomènes, ou si elle n'est qu'accidentelle.

Il est fort à désirer que M. Schwabe puisse continuer longtemps encore ses observations des taches du soleil, et former des élèves qui les fassent selon le mode qu'il a adopté, de manière à ce qu'elles puissent être comparables entre elles. L'évaluation du nombre des groupes de taches, lorsqu'il y en a à la fois sur le disque du soleil plusieurs voisins les uns des autres, offre souvent quelque difficulté, et

peut être faite assez différemment par divers observateurs. M. Schwabe a trouvé lui-même que, lorsqu'il y a de grands amas de taches, on est disposé à compter un trop petit nombre de groupes, tandis qu'on en compte quelquefois un trop grand nombre quand il y en moins, parce que, dans le premier cas, on est porté à réunir plusieurs groupes en un seul, tandis que, dans le second cas, par l'effet de la disparition de quelques taches, un seul groupe peut se séparer en deux. Aussi recommande-t-il de joindre au nombre des groupes celui des jours sans taches, afin d'apprécier plus complétement le phénomène. L'espèce de périodicité qu'il a trouvée dans l'apparition des taches est un fait très-curieux. L'avenir nous apprendra, dit-il, si cette période présente quelque permanence, si le *minimum* de pouvoir productif des taches dure un ou deux ans, et si cette force productrice augmente plus vite qu'elle ne diminue.

ıu (nº 1) de la différence des températures moyennes annuelles, en diverses 'ons de l'Europe et de l'Amérique du Nord, observées soit dans les années ·urs sans taches sur le soleil, soit dans les années à taches permanentes.

EUROPE.

s rangées l'ordre ıtitudes.	Nombres d'années d'observations de températures. Années à jours sans taches.	Années à taches con-stantes.	Différ. moyennes des températ. de ces deux classes d'années en degrés centigrad.
	ans	ans	
avig (Is-e).....	5	6	−1°07
ngfors..	4	7	+1,15
sbourg .	4	5	+0,68
ıness...	4	6	+0,20
ıe-Manse	5	5	+0,15
ıuns - le.....	4	9	+0,70
bourg..	5	10	+1,05
ıgarth - se.....	4	8	+0 80
tick....	5	8	+0,96
al......	4	7	+0,29
e......	4	7	+0,84
a......	5	9	+0,94
m.....	5	5	+0,71
flen....	5	6	+0,51
ıen.....	5	7	+0,70
res.....	4	8	+0,73
le.....	5	7	+0,81
u......	4	6	+0,97
ılles....	5	5	+0,76
trich...	3	5	+0,10
nelb...	5	5	+0,26
ıchna ême)...	3	5	+0,96
ıe......	5	5	+0,83
ıkron ême)...	4	5	+0,33
ısburg..	4	5	+1,24
ȝard....	5	7	+0,50
ıfurth..	4	5	+0,44
ch.....	5	5	+0,35
....	4	5	+0,98
....	5	5	+0,92
....	7	10	+0,01
ean-de-rienne.	5	7	+0,33
a......	5	9	−0,45
ınes des ıations.	4 5	6,5	+0,565

AMÉRIQUE DU NORD.

Stations rangées dans chaque section, suivant l'ordre des latitudes.	Nombres d'années d'observations de température. Années à jours sans taches.	Années à taches con-stantes.	Différences moyennes des températures de ces deux classes d'années en degrés Fahrenheit.
1re sect. Stations à différences négatives.	ans	ans	
Montréal....	5	5	−1°40 Fahrenheit.
St-Lawrence.	4	8	−0,62
Louville	4	7	−0,47
Concord	4	4	−1,72
Utica.......	5	9	−0,68
Cambridge-Washington	4	9	−0,25
Johnstown ..	3	6	−0,38
Pompey.....	4	9	−0,52
Lansinburgh	5	8	−0,22
Redhook....	4	5	−0,70
Marietta	4	5	−1,15
Moyennes des 11 stations.	4,2	6,8	−0,75 F. (−0°42 c.)
2e sect. Stations à différences positives.	ans	ans	
Rochester ..	3	5	+1°79 Fahrenheit.
Fairfield	3	7	+1,37
Onandaga ...	3	7	+1,09
Auburn.....	4	7	+0,72
Canandigua .	4	8	+0,36
Middleburg .	5	6	+0,43
Hamilton ...	3	7	+0,19
Cherry Valley	4	7	+0,35
Hartwick....	3	8	+0,18
Oxford......	4	7	+0,84
Albany	5	8	+0,40
Kinderhook .	4	6	+0,47
Kingston....	4	7	+1,05
Montgomery.	4	8	+0,24
Newburgh...	4	7	+0,84
Clinton.....	4	9	+0,35
Union-Hall..	5	9	+0,76
Erasmus-Hall	5	9	+0,69
Moyennes des 18 stations.	4	7,3	+0,63 F. (+0°35 c.)
Moy. gén. des 29 stations.	4	7	+0,11 F. (+0°06 c.)

Tableau (n° 2) *du nombre de groupes de taches du soleil et du nombre de jours sans taches, observés annuellement par M. Schwabe, de* 1826 *à* 1843; *ainsi que des températures moyennes de Paris, de Genève et du Grand Saint-Bernard.*

Désignation des sect. d'années	N°s des années	Nombres des jours d'observations.	Nombres de groupes de taches observées.	Nombres de jours sans taches.	Températures moyennes annuelles en degrés centigrades.		
					A Paris.	A Genève.	A l'hospice du Grand Saint-Bern.
(*a*)	1827	273	161	2	10°89	10°89	— 2°24
	1828	282	225	"	11,47	10,56	— 0,26
	1829	244	199	"	9,35	8,41	— 2,36
	1830	217	190	1	10,16	9,09	— 1,24
	1831	239	149	3	11,70	10,13	— 0,85
Moyennes..		251	185	1	10,71	9,65	— 1,39
(*b*)	1832	270	84	49	10°82	9°74	— 0°95
	1833	267	33	139	10,94	10,25	— 1,21
	1834	273	51	120	11,73	11,14	+ 0,01
	1835	244	173	18	10,77	9,33	— 1,36
Moyennes..		263	85	81	11,06	10,11	— 0,88
(*c*)	1836	200	272	"	10°78	9°47	— 1°09
	1837	168	333	"	10,06	8,71	— 1,67
	1838	202	282	"	9,55	8,50	— 1,23
	1839	205	162	"	10,86	9,67	— 0,75
	1840	263	152	3	10,31	8,73	— 1,38
Moyennes..		208	240	1	10,31	9,02	— 1,22
(*d*)	1826	277	118	22	11°23	9°78	— 2°12
	1841	283	102	15	11,02	9,39	— 1,18
	1842	307	68	64	11,27	8,65	— 1,25
	1843	324	34	149	11,44	9,02	— 0,94
Moyennes.		298	81	62	11,24	9,21	— 1,37

EXPÉRIENCES SUR LES TENSIONS DE LA VAPEUR D'EAU ;

PAR M. GUSTAVE MAGNUS.

(*Annales de Poggendorff*, tome LXI, page 225.)

Dans un précédent Mémoire (1) j'avais fait voir que les différents gaz, contrairement à l'opinion reçue, avaient des coefficients de dilatation différents; il était donc probable que la valeur admise jusqu'à ce jour pour le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau n'était pas exacte, et il me semblait qu'il y aurait un intérêt tout spécial à déterminer ce coefficient avec précision. Mais pour cela, il fallait connaître la tension de la vapeur d'eau à diverses températures, particulièrement entre 0 et 100 degrés, et, en examinant les recherches que les physiciens avaient faites sur ce sujet, je vis bientôt que je ne pourrais m'appuyer sur aucune. Non-seulement les résultats obtenus par les différents expérimentateurs n'étaient pas suffisamment concordants, mais les méthodes employées laissaient toutes beaucoup à désirer, et les nombres des observations originales n'étaient donnés nulle part. Bien plus, dans les travaux les plus récents, on ne faisait connaître que les forces élastiques calculées de degré en degré, et les résultats du calcul devaient varier avec la formule employée pour les obtenir (2). Comme je savais jusqu'où vont fréquemment les différences entre les obser-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI.

(2) La Table des tensions de la vapeur d'eau entre 0 et 100 degrés, qui se trouve à la fin du premier volume du *Traité de Physique* de M. Biot, et qui se trouve reproduite dans presque tous les traités des physiciens français, est calculée d'après les nombres de Dalton. Mais ces nombres eux-mêmes ne sont que les résultats d'un calcul effectué par une formule toute différente de celle de M. Biot, et sont déduits soit de la mesure directe des tensions dans un tube barométrique, soit de l'observation des températures d'ébullition dans l'air raréfié. Au reste, dans la seconde édition de son *Système de Chimie philosophique*, Dalton a donné une Table qui diffère notablement de la précédente.

vations directes et les résultats de l'interpolation, il m'était impossible de juger du degré d'exactitude d'aucune des Tables que je connaissais.

Toutes ces raisons me décidèrent à entreprendre de nouvelles recherches sur cet objet.

Les méthodes employées par mes devanciers pour mesurer les forces élastiques de la vapeur d'eau consistent à déterminer la température d'ébullition de l'eau sous différentes pressions, ou bien à observer directement la tension de la vapeur à différentes températures dans le vide à peu près parfait.

La première méthode a été appliquée de deux manières: tantôt on a observé la température à laquelle l'eau entrait en ébullition sur de hautes montagnes, tantôt on a fait bouillir ce liquide sous le récipient de la machine pneumatique. Ce dernier procédé, qui a été suivi par Achard (1), par Gren (2) et par Dalton (3), ne peut conduire qu'à des résultats approximatifs; car lorsque l'eau bout sous le récipient de la machine pneumatique, sa température diminue constamment, ainsi que la tension de sa vapeur. L'observation du point d'ébullition sur les montagnes élevées peut au contraire, si elle est faite d'une manière convenable, donner des résultats complétement certains. Par malheur, à part un travail tout récent de Forbes (4), les observations faites par ce procédé sont très-anciennes. Les plus anciennes sont sans doute celles du médecin Lemonnier (5), qui fit bouillir de l'eau sur le Canigou en 1739. La pression atmosphérique

---

(1) Achard, *Mélanges de Physique et de Chimie*, tome I, page 213; et *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour 1782, page 3.

(2) *Nouveau Journal de Physique*, tome I, page 184.

(3) *Mémoires de la Société littéraire et philosophique de Manchester*, tome V, 2e partie, page 535.

(4) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, tome XV, 3e partie, page 409.

(5) Rapportées par Cassini de Thury, dans les *Mémoires de l'Académie* pour 1740, page 92.

étant de 20 pouces 2 ½ lignes, la température d'ébullition fut de 9 degrés Réaumur plus basse qu'elle ne l'avait été à Perpignan sous une pression de 28 pouces 2 lignes. Plus tard, en 1762 et 1770, Deluc (1) fit sur les Alpes plusieurs observations de ce genre. Il se servait d'un thermomètre gradué sous la pression de 27 pouces; mais Gren (2) a ramené ses résultats à ce qu'ils eussent été si le thermomètre avait été gradué sous la pression de 28 pouces. Au reste, toutes ces expériences, ainsi que celles de Saussure (3), ont été faites avec trop peu de précautions pour qu'on puisse en déduire aucun résultat exact.

On a donc, dans la plupart des recherches, mesuré la pression exercée par la vapeur d'eau dans un espace limité. Tantôt, comme Christian (4), on a fait agir la vapeur sur un piston, pour déterminer les poids qu'elle soutenait à différentes températures; tantôt, comme Arzberger (5), on a mesuré la force avec laquelle la vapeur soulevait une soupape circulaire. De tels procédés sont applicables seulement au delà de 100 degrés, et les résultats qu'ils fournissent n'ont qu'une valeur industrielle. Mais on a aussi mesuré ces forces élastiques par les hauteurs de mercure qui leur faisaient équilibre.

Les expériences de Ziegler (6), publiées en 1768, sont les premières où l'on ait employé cette méthode. Elles sont au reste très-défectueuses, et ne peuvent être comparées sous aucun rapport avec celles de Watt, faites à Glascow pendant l'hiver de 1764 à 1765, mais publiées seulement en 1814 pour servir d'appendice à l'article *Vapeur* du *Système de Philosophie mécanique* de Robison, édition de Brewster (7). On

---

(1) *Recherches sur l'Atmosphère*, tome II, page 285, et tome IV, page 143.
(2) Gren, *Nouveau Journal de Physique*, tome I, page 179.
(3) Saussure, *Voyage aux Alpes*, §§ 1275 et 2011.
(4) *Mécanique industrielle*, tome II, page 225.
(5) *Annuaire de l'Institution polytechnique de Vienne*, tome I, page 144.
(6) *Specimen physico-chimicum de digestore Papini*, page 27.
(7) Tome II, page 29.

a encore des recherches analogues de Robison (1), de Bétancourt (2), de G.-G. Schmidt (3), de Biker de Rotterdam (4), de Southern (5), de Dalton (6) et de Ure (7); on peut y ajouter quelques observations isolées de M. Gay-Lussac (8) et d'August (9), et quelques déterminations de la force élastique à de basses températures, faites par Kaemtz (10), par Prinsep (11), etc., en observant un baromètre dont la chambre contenait de l'eau.

Les expériences de Biker ne portent que sur des températures supérieures à 100 degrés. Celles de Robison, de Bétancourt et de G.-G. Schmidt sont plus anciennes et peu satisfaisantes, leurs auteurs ayant admis que la force élastique de la vapeur d'eau était nulle à 0 degré. Celles de Watt, de Southern, de Dalton et de Ure ont été faites, toutes les quatre, à peu près par la même méthode : on introduisait de l'eau dans la chambre vide d'un tube barométrique, et on l'échauffait en l'entourant d'eau à diverses températures. Watt et Southern se servaient pour cela d'un vase de métal qu'ils chauffaient avec une lampe; mais il ne paraît pas que ce vase enveloppât toujours toute la portion du tube barométrique que la vapeur remplissait. Dalton fixait autour du tube barométrique un tube plus large, au moyen de deux bouchons de liége, et remplissait d'eau chaude l'intervalle. M. Biot a déjà fait remarquer qu'il était bien difficile que

---

(1) Tome II, page 23.

(2) *Mémoire sur la force expansive de la vapeur.*

(3) *Nouveau Journal de Gren,* tome IV, page 151.

(4) *Annales de Gilbert,* tome X, page 257.

(5) Robison, *Système de Philosophie mécanique,* tome II, page 170.

(6) *Mémoires de la Société de Manchester,* tome V, 2e partie, page 553; *Nouveau système de Chimie philosophique,* édition de 1827; et *Encyclopédie britannique,* tome XX, 2e partie, page 599.

(7) *Transactions philosophiques* pour 1818, page 338.

(8) Biot, *Traité de Physique,* tome I, page 287.

(9) *Annales de Poggendorff,* tome V, page 344.

(10) *Traité de Météorologie,* tome I, page 290.

(11) *Journal de la Société asiatique du Bengale;* avril 1833.

la température de cette eau fût la même dans toute la hauteur de la colonne, et qu'il aurait fallu y placer des thermomètres en différents points. Ure adopta une autre disposition pour éviter cet inconvénient; il donna à son tube barométrique la forme d'un siphon à branche ouverte très-longue, et, en ajoutant du mercure, resserra constamment la vapeur dans le même espace, quelle que fût sa force élastique. Cet espace, qui n'occupait dans le tube qu'une longueur de 1 centimètre, fut seul entouré d'eau chaude. Ure pense avoir ainsi obtenu un avantage marqué, savoir, la constance de la température dans toute la colonne mercurielle. J'avoue cependant que je ne comprends guère comment, la surface du mercure étant à la température des vapeurs en contact, les parties voisines pouvaient avoir la température de l'air ambiant. Or, on ne peut évidemment corriger la hauteur observée du mercure qu'autant que la température est la même dans tous les points. Ure paraît bien avoir aperçu cette condition, mais on ne conçoit guère comment il a pu y satisfaire dans son procédé.

C'est pour y satisfaire que j'ai adopté un appareil moins simple que les précédents, mais dont toutes les dispositions m'ont paru indispensables.

Pour la détermination des températures, j'ai préféré le thermomètre à air au thermomètre à mercure, non-seulement à cause de sa plus grande sensibilité, mais à cause du volume considérable et des formes variées qu'on peut donner au réservoir. On peut en effet entourer presque entièrement du corps thermométrique l'espace où se trouve la vapeur, et en mesurer ainsi la température avec plus de certitude. Mon thermomètre était construit comme celui que j'ai employé dans mes recherches sur la comparaison de la dilatation de l'air et de la dilatation du mercure. Il est représenté en DE, *fig.* 1, *Pl. I.* Le réservoir (x, y, z, *fig.* 2) était seulement d'une autre forme et d'une plus grande capacité que dans mes recherches sur les gaz.

Pour que le thermomètre et la vapeur prennent exactement la même température, il est nécessaire que cette température demeure constante pendant quelque temps; autrement on ne peut être sûr que cette identité de température ait lieu à l'instant de l'observation, surtout si le thermomètre et la vapeur ne s'échauffent ni ne se refroidissent avec la même vitesse. Pour obtenir une température constante, je me suis servi du même appareil que dans mes recherches sur la comparaison du thermomètre à air et du thermomètre à mercure (1). (Il est désigné, *fig.* 1 et 2, par SPR.) Il se compose de quatre caisses de tôle concentriques, et séparées deux à deux par un intervalle de 15 millimètres. Les caisses sont suspendues les unes dans les autres, afin qu'il n'y ait aucune communication métallique entre leurs faces inférieures. La caisse extérieure est échauffée par des lampes d'Argant à esprit-de-vin, au nombre de deux seulement dans le cas actuel. Lorsqu'elles brûlent avec une flamme modérée, elles émettent à chaque instant la même quantité de chaleur, et maintiennent l'air de l'intérieur des caisses à une température invariable.

M. Regnault a mis en doute la convenance de ces dispositions (2). Ayant en effet comparé, en même temps que moi, la dilatation de l'air et celle du mercure à des températures élevées, il a obtenu des résultats différents des miens. Il explique cette différence par l'irrégularité de la dilatation du verre, à laquelle il a trouvé une influence très-marquée (3). Mais il se défie aussi de l'exactitude de mes expériences, à cause d'erreurs auxquelles, d'après lui, mon

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 353.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 370.

(3) Je dois ici faire remarquer une erreur qui se trouve dans un travail relatif à la comparaison des thermomètres à mercure construits avec différentes espèces de verre, et exécuté par M. Pierre, sous la surveillance de M. Regnault, dans le laboratoire du Collége de France. M. Pierre, ainsi que M. Poggendorff l'a fait observer en publiant la traduction de ce travail, a construit les réservoirs de ses thermomètres avec un autre verre que les

appareil pourrait facilement conduire. Ces objections me décidèrent à soumettre cet appareil à de nouvelles épreuves, avant de m'en servir dans un nouveau travail.

Je fis construire un thermomètre à air, de tout point semblable à celui qui m'avait servi dans mes précédentes recherches, excepté pour la forme bifurquée de son réservoir. Les réservoirs des deux thermomètres furent introduits dans l'appareil en question, de telle façon que le réservoir cylindrique se trouvât entre les deux branches du réservoir bifurqué, et dans un même plan horizontal, *fig.* 3. Voici les températures que marquèrent simultanément les deux thermomètres :

Thermomètre à air.

A réservoir bifurqué.	A réservoir cylindrique.	Différences.
158°,13	158°,18	+ 0°,05
187 ,79	187 ,96	+ 0 ,17
220 ,73	220 ,67	— 0 ,06
287 ,60	288 ,14	+ 0 ,54

On voit que les deux instruments se sont aussi bien accordés qu'on pouvait l'attendre dans une partie aussi élevée de leur échelle. Aussi n'ai-je pas hésité à me servir du même appareil dans mes nouvelles recherches. Il n'offre qu'un grave inconvénient, celui de ne produire une température constante dans la caisse centrale qu'au bout de plusieurs heures ; ce qui augmente beaucoup la durée des expériences.

Le générateur de la vapeur est un petit tube en U (*abdc*, *fig.* 2) de 10 centimètres de long. L'une des extrémités est soudée à une boule destinée à recevoir la vapeur ; l'autre est surmontée d'un tube de verre *bc*, recourbé à angle droit en *b*, qui sort en *c* de l'appareil d'échauffement par la

---

tubes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 428). Il est à peine nécessaire d'ajouter que l'échauffement doit produire une sorte de tension moléculaire dans le verre, et une dilatation irrégulière du réservoir.

virole P. On remplit la branche fermée du tube en U avec du mercure que l'on fait bouillir avec soin ; puis on introduit par *c*, dans la branche ouverte, de l'eau qui a bouilli pendant 30 à 40 minutes, et, en inclinant convenablement le tube, on en fait passer une petite portion, encore chaude, au-dessus du mercure. L'excès d'eau est versé dehors par la branche ouverte, et s'il en reste un peu que la forme du tube empêche de sortir, on le retire en introduisant dans le tube une ficelle lâche.

L'extrémité du tube *bc* est liée par du caoutchouc à un autre tube de verre *fghk*, *fig.* 1, qui se rend à une machine pneumatique NM. En raréfiant l'air, on diminue la pression supportée par la vapeur d'eau dans la boule *a*; le niveau du mercure baisse dans la branche fermée, et s'élève dans la branche ouverte.

On s'arrête lorsque le niveau est à peu près le même dans les deux branches, et on mesure la petite différence qui n'a pu être détruite, au moyen d'une lunette AB, *fig.* 1. A cet effet, toutes les enveloppes de la caisse SPR sont traversées par deux tubes R et R′ de 35 millimètres de diamètre, et fermés à leurs extrémités par des glaces qui permettent de voir à l'intérieur. Le tube *abd*, où se forment les vapeurs, est disposé de telle sorte dans la caisse, que la surface terminale du mercure soit au niveau de ces deux tubes.

La force élastique de l'air raréfié est indiquée par le baromètre de la machine pneumatique. Pour plus de précision, je me suis servi de la disposition représentée *fig.* 4. Un tube en U, *opg*, de 1 mètre de hauteur, est à moitié rempli de mercure; l'une de ses branches est en communication par le tube *lmn*, *fig.* 1, avec l'espace où l'air est raréfié; l'autre est ouverte en *o*, à l'air libre, ou fermée par un bouchon qui ne joint pas bien. Le cathétomètre ABC, *fig.* 1, sert à mesurer la différence des hauteurs du mercure dans les deux branches.

Pour que la température du mercure soit la même dans tous ses points, ce manomètre est entouré d'un manchon

HIKL, dont un côté est en bois, les trois autres en verre à glaces, et que l'on ferme avec un couvercle simplement posé. A la partie inférieure et à la partie supérieure du manchon se trouvent deux thermomètres dont on prend la moyenne. Le même manchon renferme un manomètre *rst*, donnant la pression atmosphérique, que l'on observe également avec le cathétomètre.

Le baromètre avait été comparé à un baromètre normal. Au reste il avait, ainsi que le manomètre, plus de 15 millimètres de diamètre intérieur, de façon qu'aucune correction de capillarité n'était nécessaire. Il en était de même du tube à vapeur *abcd*.

Lorsque j'eus commencé mes expériences, le mercure de la branche *pq*, au-dessus duquel l'air était raréfié, s'altéra si promptement, qu'il adhéra aux parois, et qu'il perdit le miroitement de sa surface. Je vis bientôt que cet effet était dû aux vapeurs d'eau qui, pendant la raréfaction et l'introduction de l'air, se rendaient dans cette partie du tube. Je me mis tout à fait à l'abri de cet inconvénient, en fixant en *lm*, *fig.* 1, un tube à chlorure de calcium.

Si l'on ne veut pas ajuster de nouveau à chaque lecture la lunette du cathétomètre, il faut que les différents objets que l'on observe soient placés à la même distance de l'instrument. Cette condition est remplie par le tube *abd*, par le manomètre *opq*, et par le baromètre *rst*; mais on aurait eu de la peine à s'arranger de manière qu'elle fût aussi remplie par le thermomètre à air. J'aimai mieux munir l'objectif de la lunette d'une lentille convexe additionnelle, qui pouvait être à volonté interposée ou retirée : je pouvais ainsi observer le thermomètre à air, sans rien changer à l'ajustement de la lunette (1).

La marche de l'expérience est maintenant facile à com-

---

(1) Il est possible que l'interposition de la lentille additionnelle fît légèrement varier la direction de l'axe de la lunette; mais il suffisait que cet axe demeurât parfaitement parallèle dans chacune des deux séries d'observations, faites l'une avec la lentille, l'autre sans la lentille.

prendre. Dès que la température était constante dans la caisse SPQ, ce qui était indiqué, soit par le thermomètre à air, soit par les deux thermomètres à mercure *v* et *w*, on raréfiait l'air lentement dans le tube *kgbln*. Un aide regardait dans la caisse, et disait à quel moment le niveau du mercure était le même dans les deux branches du tube *adb*.

Ici j'ai souvent rencontré une difficulté qui m'a causé beaucoup d'embarras et de perte de temps. J'avais beau frapper le tube fermé pour détacher du verre l'eau et le mercure, souvent je n'y pouvais parvenir que lorsque la pression de l'air raréfié était de 25 centimètres moindre que la force élastique de la vapeur à la température de l'expérience. Alors le mercure tombait tout à coup, les vapeurs se développaient, et, en vertu de l'excès de leur force élastique sur celle de l'air du récipient, elles chassaient le mercure hors du tube *adb*. Il ne fallait pas seulement recommencer l'expérience, mais encore prendre un autre tube en U; quelquefois même, le mercure étant chassé jusque dans la machine pneumatique, il fallait démonter celle-ci très-rapidement pour empêcher les parties en cuivre de s'amalgamer. Pour éviter ce dernier accident, je soudai en *h*, au tube *gh*, une boule de verre dans laquelle le tube *kh* se terminait par une pointe recourbée vers le bas, de façon que le mercure se rassemblait tout entier dans cette boule, quelque impulsion qu'il eût reçue. Je n'ai pu trouver aucun remède à l'adhésion de l'eau et du mercure pour le verre du tube *abd*. J'essayai de mettre dans le tube, avant de le courber, un morceau de fil de fer poli; le fil flottait à la surface du mercure, en pénétrant dans l'eau par sa pointe, mais il n'empêcha pas le phénomène de se produire. Une bulle d'air, à la surface de l'eau, était seule susceptible de l'empêcher. Je reviendrai plus loin sur ce phénomène, pour en déduire quelques conséquences.

Lorsque le mercure était tombé dans la branche fermée, il se passait quelque temps avant que son niveau devînt constant; cela tenait évidemment à ce que l'intérieur de la

boule, refroidi par la réduction de l'eau en vapeur, ne reprenait que peu à peu la température du milieu ambiant. La constance du niveau étant obtenue, on faisait, avec le cathétomètre, la lecture du thermomètre à air; puis, avec le même instrument, on mesurait la différence des hauteurs du mercure dans les deux branches du tube *abd*, la longueur de la colonne d'eau non vaporisée dans la branche close, et les hauteurs du mercure dans le manomètre *opq* et dans le baromètre *rst*, *fig.* 1 et 4.

Un avantage particulier de l'appareil que je viens de décrire consiste en ce qu'il est applicable aux pressions plus fortes comme aux pressions plus faibles que la pression atmosphérique. Il suffit, pour cela, de remplacer la machine pneumatique par la machine de compression; ce changement est très-facile à exécuter au moyen de pompes à air à robinet de Grassmann, qui sont en usage dans ce pays. On comprime l'air avant d'échauffer la caisse, puis, lorsque la température est assez constante, on laisse sortir de l'air jusqu'à ce que la force élastique de celui qui reste soit égale à la tension de la vapeur pour cette température.

C'est ainsi que j'ai déterminé les forces élastiques audessus de 100 degrés. Ce procédé m'obligea à disposer les tubes de caoutchouc de manière qu'ils résistassent à la pression intérieure. Le manomètre *opq* ne pourrait guère non plus servir au delà de deux atmosphères. Si l'on voulait mesurer des forces élastiques plus considérables, on le remplacerait par un manomètre à air comprimé : les tubes de verre devraient être réunis par des ajustements métalliques au lieu de tubes de caoutchouc. Le tube à vapeur *abd*, de même que le tube manométrique, pourront toujours être faits avec un verre suffisamment résistant.

Toutes ces dispositions me paraissent préférables à celles qu'avaient adoptées les académiciens français dans leurs recherches sur les tensions de la vapeur d'eau à de hautes températures (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. XLIII, p. 74).

Les résultats obtenus par ces physiciens ne sauraient, si je ne me trompe, être considérés comme rigoureux; car les vapeurs, malgré toutes les précautions mises en usage, ne pouvaient avoir, au point où elles exerçaient leur pression, la même température que dans la chaudière, et l'on sait que, dans un espace dont les différents points sont à des températures différentes, la tension de la vapeur d'eau est à peu près celle qui correspond à la moins élevée de ces températures. Les académiciens de Paris, observant seulement la température de la chaudière, ne connaissaient que la température la plus élevée de l'espace où se développait la vapeur. Peut-être est-ce de là que vient la différence qu'on observe entre les résultats de ces savants et ceux du Comité de l'Institut de Franklin à Philadelphie (1), bien que dans ces dernières recherches on paraisse aussi n'avoir observé que la température de la chaudière.

Le calcul des observations faites avec l'appareil que je viens de décrire est si simple, que je ne crois pas nécessaire de l'expliquer; il me suffira d'en donner un exemple numérique.

Le 16 juin 1843, le baromètre *rst* marquant $759^{mm},4$ à 20 degrés centigrades, la hauteur du mercure dans le manomètre *opq* était de $436^{mm},1$. La différence, mesurant la force élastique de l'air raréfié, était donc égale à $323^{mm},3$ à 20 degrés centigrades; réduite à 0 degré, elle n'était que de $322^{mm},26$. Dans la branche du tube *abd*, où se formait la vapeur, le niveau du mercure était de $1^{mm},65$ plus élevé que dans l'autre branche. La colonne d'eau non vaporisée avait $2^{mm},65$ de hauteur, et équivalait, par conséquent, à une colonne mercurielle de $0^{mm},20$. La force élastique de la vapeur était donc de $1^{mm},85$ inférieure à celle de l'air raréfié, c'est-à-dire égale à $320^{mm},41$.

Les températures étaient rapportées à la dilatation absolue de l'air, et calculées par la formule que j'ai donnée

(1) *Encyclopédie britannique*, tome XX, page 588.

dans mon Mémoire *sur la dilatation de l'air à de hautes températures* (1), savoir :

$$\theta = \frac{\frac{H' + h' - e}{H + h - e} - 1}{\alpha - \delta \frac{H' + h' - e}{H + h - e}},$$

θ désignant la température en degrés centigrades du thermomètre à air ;

$H + h - e$ l'élasticité de l'air du thermomètre à 0 degré ;

$H' + h' - e$ l'élasticité de la même masse d'air à θ degrés ;

δ la dilatation du verre ;

α la dilatation absolue de l'air pour 1 degré centigrade $\left(\frac{\alpha}{100}\right.$ du Mémoire indiqué$\left.\right)$.

J'ai négligé la correction désignée par γ ; elle eût été insignifiante dans l'expérience en question.

J'ai pris pour 100 degrés centigrades la température d'ébullition de l'eau sous la pression de 760 millimètres, tandis que dans mon précédent travail j'avais considéré une pression de 750 millimètres comme la pression normale. De cette manière, la comparaison de mes résultats avec la Table calculée de M. Biot devenait plus facile. J'avais alors

$$100\,\alpha = 0,36678.$$

Par la moyenne de plusieurs expériences, j'avais trouvé la dilatation apparente de l'air égale à 0,36394 dans le thermomètre employé, et j'en avais conclu

$$\delta = 0,0000208.$$

C'est ainsi que j'ai obtenu les nombres rapportés dans le tableau suivant, où j'ai inscrit aussi les résultats d'une formule empirique que je ferai connaître plus loin.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 362.

Nos.	TEMPÉRATURES.	TENSIONS observées.	TENSIONS calculées.	DIFFÉR.
		mm	mm	mm
1	— 6°61	2,75	2,75	0,00
2	— 5,31	2,95	3,04	+0,09
3	— 3,64	3,45	3,45	0,00
4	— 0,99	4,15	4,21	+0,06
5	0,00	4,59	4,525	—0,065
6	"	4,59	"	—0,065
7	"	4,44	"	+0,085
8	"	4,54	"	—0,015
9	"	4,49	"	+0,035
10	"	4,49	"	+0,035
11	"	4,54	"	—0,015
Moyenne....		4,525	"	"
12	+ 8,01	7,93	7,97	+0,04
13	8,05	8,07	7,99	—0,08
14	8,05	8,22	7,99	—0,23
15	11,34	8,43	9,97	+0,54
16	11,36	9,38	9,99	+0,51
17	11,93	9,88	10,37	+0,59
18	11,98	9,88	10,41	+0,53
19	12,07	9,93	10,47	+0,54
20	12,72	9,88	10,61	+0,73
21	12,31	10,28	10,64	+0,36
22	13,06	10,48	11,17	+0,69
23	13,10	10,58	11,20	+0,62
24	16,82	13,52	14,24	+0,72
25	23,30	21,80	21,29	—0,51
26	23,43	21,82	21,38	—0,44
27	23,83	22,93	21,99	—0,94
28	23,85	22,24	22,02	—0,22
29	35,95	43,96	44,15	+0,19
30	43,13	63,58	64,83	+1,25
31	44,89	71,01	71,02	+0,01
32	44,90	71,20	71,06	—0,14
33	45,26	71,90	72,39	+0,49
34	45,46	73,14	73,13	—0,01
35	45,70	73,74	74,04	+0,30
36	45,77	73,94	74,31	+0,37
37	51,19	96,35	97,54	+1,19
38	51,36	96,48	98,36	+1,88
39	52,12	101,40	102,12	+0,72
40	54,16	110,16	112,73	+2,27
41	54,24	111,79	113,17	+1,18
42	54,54	113,10	114,81	+1,71
43	54,64	113,57	115,37	+1,80
44	54,70	114,55	115,70	+1,15
45	54,74	114,65	115,92	+1,27
46	54,80	115,15	116,26	+1,11
47	54,83	115,35	116,42	+1,07
48	55,39	118,61	119,59	+0,98
49	55,39	118,86	119,59	+0,73
50	55,56	118,93	120,57	+1,64
51	58,19	135,45	136,55	+1,10
52	58,68	139.13	139,72	+0,59
53	72,59	259,28	260,00	+1,72
54	72,95	265,34	264,02	—1,32
55	73,19	269,74	266,72	—3,02

Nos.	TEMPÉRATURES.	TENSIONS observées.	TENSIONS calculées.	DIFFÉR.
		mm	mm	mm
56	+74°00	274,63	276,03	+ 1,40
57	74,08	275,60	276,96	+ 1,36
58	74,13	276,53	277,55	+ 1,02
59	74,47	281,57	281,55	— 0,02
60	74,83	284,97	285,84	+ 0,87
61	75,36	288,99	292,27	+ 3,28
62	75,63	290,72	295,59	+ 4,87
63	76,26	300,44	303,46	+ 3,02
64	76,74	309,55	309,58	+ 0,03
65	76,79	308,97	310,22	+ 1,25
66	77,47	320,41	319,08	— 1,33
67	77,70	321,01	322,12	+ 1,11
68	78,33	330,13	330,58	+ 0,45
69	78,72	332,01	335,91	+ 3,90
70	81,77	379,54	380,17	+ 0,63
71	81,89	382,18	382,01	— 0,17
72	81,95	385,34	382,93	— 2,41
73	82,12	384,33	385,55	+ 1,22
74	82,12	385,85	385,55	— 0,30
75	82,25	387,15	387,56	+ 0,41
76	82,84	397,82	396,81	— 1,01
77	84,26	420,37	419,85	— 0,52
78	84,29	421,61	420,35	— 1,26
79	84,56	426,65	424,86	— 1,79
80	84,68	427,60	426,88	— 0,72
81	84,99	428,89	432,13	+ 3,24
82	85,12	431,05	434,34	+ 3,29
83	85,32	434,44	437,77	+ 3,33
84	85,91	444,69	448,02	+ 3,33
85	86,21	450,64	453,31	+ 2,67
86	86,23	450,54	453,67	+ 3,13
87	86,29	449,90	454,73	+ 4,83
88	86,29	450,04	454,73	+ 4,69
89	86,29	450,70	454,73	+ 4,03
90	86,33	452,05	455,44	+ 3,39
91	88,79	504,27	501,00	— 3,27
92	89,05	506,96	506,03	— 0,93
93	89,64	518,07	517,61	— 0,46
94	90,80	542,54	541,01	— 1,53
95	91,34	553,03	552,20	— 0,83
96	91,81	563,50	562,10	— 1,40
97	93,57	601,56	600,51	— 1,05
98	93,66	601,08	602,53	+ 1,45
99	93,66	601,78	602,53	+ 0,75
100	97,85	708,50	703,15	— 5,35
101	98,40	722,91	717,35	— 5,56
102	98,90	736,90	730,46	— 6,44
103	99,03	739,40	733,90	— 5,50
104	99,39	743,56	743,49	— 0,07
105	99,40	743,10	743,76	+ 0,66
106	99,47	745,22	745,64	+ 0,42
107	99,66	746,99	750,76	+ 3,77
108	100,52	780,06	774,29	— 5,77
109	100,87	779,73	784,07	+ 4,34
110	104,64	901,70	895,83	— 5,87
111	104,68	904,15	897,08	— 7,07

Il peut paraître surprenant que les observations aient présenté des divergences aussi grandes ; mais si l'on songe qu'à une variation de 1 dixième de degré centigrade dans la température correspond, au moins au-dessus de 50 degrés centigrades, une variation de 2 millimètres dans la force élastique, on reconnaîtra qu'il n'était guère possible d'obtenir une plus grande précision. On peut bien déterminer, à 1 centième de degré près, la température donnée par le thermomètre à air, mais les causes d'erreur qui affectent cet instrument ne permettent pas de compter sur des fractions aussi petites. D'autres causes d'erreur sont propres à la méthode que j'ai suivie.

D'abord l'observation d'un ménisque de mercure avec une lunette offre toujours quelque incertitude à cause de la réflexion. En outre, pendant le mouvement de la lunette le long du cathétomètre, le parallélisme de son axe ne se conserve pas rigoureusement. Pour diminuer autant que possible ce dernier inconvénient, je disposais d'abord la lunette trop haut, je la fixais solidement au cathétomètre, et je la faisais descendre jusqu'à ce que le fil du réticule affleurât la surface du mercure, en ayant bien soin de tourner la vis micrométrique toujours dans le même sens. Au moyen de cette précaution, la somme des erreurs des sept lectures dont se compose chaque observation ne pouvait dépasser $0^{mm},15$, et les différences que l'on remarque entre mes diverses observations faites à 0 degré, ne s'élèvent pas jusque-là. Enfin, autre cause d'erreur, il m'a été impossible d'obtenir de l'eau parfaitement purgée d'air, soit en la soumettant à une ébullition continue et prolongée, soit en la faisant passer presque bouillante au-dessus du mercure. Watt et Southern avaient déjà rencontré la même difficulté (1). Sans doute on ne voyait pas de trace d'air à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique ;

(1) Robison, *Système de Philosophie mécanique*, tome II, pages 31 et 170.

mais lorsque la vapeur se formait par suite de l'élévation de température et de la diminution de pression, il se dégageait une bulle d'air qui devenait visible après le refroidissement de l'appareil, et offrait alors un diamètre de $0^{mm},5$. Après quelques heures, elle s'était redissoute dans l'eau et n'était plus perceptible. Si l'expérience était alors recommencée, elle était généralement accompagnée de cette formation subite de vapeurs que j'ai signalée plus haut.

Comme l'espace où se formaient les vapeurs dans le tube *abd* était toujours d'au moins 7 centimètres cubes, la bulle d'air, à la température o degré et sous la pression normale, n'occupait pas la cent-millième partie de cette capacité. Par suite, même à 105 degrés centigrades, limite supérieure des températures auxquelles j'ai expérimenté, la tension observée pouvait à peine être trop forte des 0,000014 de sa valeur.

Mais la principale cause d'erreur de mes recherches se trouve dans l'impossibilité qu'il y a à donner la même température à l'air du thermomètre et à la vapeur d'eau. Les diverses observations faites à o degré en plongeant le tube à vapeur dans la glace fondante sont évidemment exemptes de ce défaut, et ne présentent par conséquent que de très-légères différences.

Si l'on compare mes résultats avec les anciens résultats de Dalton, obtenus, les uns, par la mesure directe des forces élastiques, les autres, par l'observation de l'ébullition dans l'air raréfié, ou bien avec la Table que M. Biot a déduite de ces données, on verra que les forces élastiques que j'ai observées sont moins fortes que les anciennes dans les basses températures, plus fortes au delà de 20 degrés, et moins fortes derechef au delà de 88 degrés centigrades.

Bien que j'eusse déterminé la force élastique de la vapeur d'eau à zéro par un ensemble d'observations parfaitement concordantes, comme le nombre que j'avais trouvé différait notablement de ceux qu'avaient admis les anciens observa-

teurs, je voulus vérifier ce nombre par une autre méthode, à cause du rôle important qu'il doit jouer dans l'établissement des formules d'interpolation. Je me servis pour cela du procédé de M. Gay-Lussac, mais je fus obligé de donner la plus grande attention aux effets de la capillarité, pour obtenir des résultats un peu précis.

Je me servis d'un tube barométrique recourbé à angle droit, comme celui de M. Gay-Lussac, à la partie supérieure, mais dont le diamètre excédait 1 centimètre dans la portion où se trouvait la surface terminale du mercure; de cette façon la dépression capillaire était nulle. Après avoir introduit dans la chambre barométrique une petite quantité d'eau bien purgée d'air par l'ébullition, j'entourai de glace la branche horizontale, et lorsque toute l'eau fut passée dans cette branche par distillation, je mis encore de la glace autour du haut de la branche verticale (précaution superflue à la rigueur); puis je mesurai la hauteur du mercure avec le cathétomètre. J'éprouvai de grandes difficultés à bien observer la surface terminale du mercure. Je trouvai ainsi tantôt plus, tantôt moins que $4^{mm},525$, mais jamais un nombre aussi fort que l'ancien nombre de $5^{mm},06$. La moyenne de mes observations fut de $4^{mm},62$, mais je préfère le nombre $4^{mm},515$ donné par ma première méthode, parce que les observations d'où je l'ai déduit s'accordent mieux entre elles.

Pour calculer ensuite les tensions de la vapeur d'eau de degré en degré, il me fallait une formule d'interpolation. Si l'on connaissait la loi qui lie la tension de la vapeur d'eau à la température et aux autres circonstances du phénomène, on en déduirait une formule théorique, qui serait sans doute préférable à toutes les autres. Malheureusement la science n'est pas encore aussi avancée. Roche a essayé de donner une formule théorique, mais Dulong déclare, dans son Rapport à l'Académie des Sciences de Paris, que les considérations qui lui servent de base ne méritent pas l'approbation

des physiciens (1). Plus récemment Wrède a renouvelé cette tentative (2); mais quelque habileté qu'il déploie dans ses raisonnements, il s'appuie toujours sur quelques hypothèses qui ne sont pas encore parfaitement démontrées. Je crus donc devoir me contenter d'une formule complétement empirique, pourvu qu'elle représentât bien la série de mes observations.

On possède actuellement une quantité innombrable de formules de ce genre. Aucune d'elles ne pouvait me servir, les constantes ayant été déterminées pour satisfaire à d'autres observations, mais je pouvais choisir, entre les différentes formes d'équations, celle qui me conviendrait le mieux.

En examinant à plusieurs reprises les formules de Laplace et de Biot (3), qui donnent les forces élastiques de la vapeur d'eau par des séries ordonnées suivant les puissances ascendantes des températures, je me suis convaincu qu'elles ne pouvaient s'accorder avec l'expérience que si l'on déterminait les coefficients par l'ensemble de toutes les observations : il en est de même de la formule de Egen (4), qui exprime la température par une série ordonnée suivant les puissances ascendantes du logarithme de la force élastique. Les formules des académiciens français, de Thomas Young, de Treighton, de Southern, de Tredgold, de Coriolis, de l'auteur de l'article *Vapeur* dans l'*Encyclopédie britannique*, qui égalent la force élastique au produit d'un nombre constant et d'une puissance de la température augmentée elle-même d'un autre nombre constant, ne s'accordent pas très-bien avec mes observations. J'ai préféré les formules de Roche, d'August (5), de Strehlke, qui coïncident avec la formule

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 105.
(2) *Annales de Poggendorff*, tome LIII, page 223.
(3) Biot, *Traité de Physique*, tome I, page 273.
(4) *Annales de Poggendorff*, tome XXVII, page 9.
(5) *Annales de Poggendorff*, tome XIII, page 122, et tome LVIII, page 334.

théorique de Wrède, et dont le type général est, en représentant par e la forme élastique en millimètres, et par t la température en degrés centigrades,

$$e = a \, . \, b^{\frac{t}{\gamma + t}}.$$

Pour $t = 0$, il vient $e = a = 4^{\text{mm}},525$;

$$\text{Pour } t = 100^\circ, \; e = 760^{\text{mm}} = 4^{\text{mm}},525 \, . \, b^{\frac{100}{\gamma + 100}}.$$

Cette équation donne une première relation entre b et γ. Pour achever de déterminer ces deux constantes, je me suis servi des dix opérations qui sont marquées d'un astérisque dans le tableau précédent, et j'ai trouvé, par la méthode des moindres carrés, $\gamma = 234,69$, et $\log b = 7,4475$. Ma formule définitive a donc été

$$e = 4^{\text{mm}},527 \, . \, 10^{\frac{7,4475 \, t}{t + 234,69}}.$$

Le tableau que j'ai donné plus haut renferme la comparaison de l'expérience et du calcul. Le suivant contient les forces élastiques calculées de degré en degré entre — 20 et 118 degrés.

Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau, calculées par la formule

$$e = 4^{mm},525 . 10^{\frac{7,4475\, t}{t + 234,69}}.$$

t.	*e.*	*t*	*e*	*t*	*e*	*t*	*e*	*t*	
deg. c.	mm	deg. c.	mm	deg. c.	mm	deg. c.	mm	deg. c.	mm
—20	0,916	+ 8	7,964	+36	44,268	+64	178,397	+ 92	566,147
—19	0,999	+ 9	8,525	+37	46,758	+65	186,601	+ 93	587,836
—18	1,089	+10	9,126	+38	49,368	+66	195,124	+ 94	610,217
—17	1,186	+11	9,751	+39	52,103	+67	203,975	+ 95	633,305
—16	1,290	+12	10,421	+40	54,964	+68	213,166	+ 96	657,120
—15	1,403	+13	11,130	+41	57,969	+69	222,706	+ 97	681,683
—14	1,525	+14	11,882	+42	61,109	+70	232,606	+ 98	707,000
—13	1,655	+15	12,677	+43	64,396	+71	242,877	+ 99	733,100
—12	1,796	+16	13,519	+44	67,833	+72	253,530	+100	760,000
—11	1,947	+17	14,409	+45	71,427	+73	264,577	+101	787,718
—10	2,109	+18	15,351	+46	75,185	+74	276,029	+102	816,273
— 9	2,284	+19	16,345	+47	79,111	+75	287,898	+103	845,683
— 8	2,471	+20	17,396	+48	83,212	+76	300,193	+104	875,971
— 7	2,671	+21	18,505	+49	87,494	+77	312,934	+105	907,157
— 6	2,886	+22	19,675	+50	91,965	+78	326,127	+106	939,260
— 5	3,115	+23	20,909	+51	96,630	+79	339,786	+107	972,296
— 4	3,361	+24	22,211	+52	101,497	+80	353,926	+108	1006,300
— 3	3,624	+25	23,582	+53	106,572	+81	368,558	+109	1041,278
— 2	3,905	+26	25,026	+54	111,864	+82	383,697	+110	1077,261
— 1	4,205	+27	26,547	+55	117,378	+83	399,357	+111	1114,268
0	4,525	+28	28,148	+56	123,124	+84	415,552	+112	1152,321
+ 1	4,867	+29	29,832	+57	129,109	+85	432,295	+113	1191,444
+ 2	5,231	+30	31,602	+58	135,341	+86	449,603	+114	1231,660
+ 3	5,619	+31	33,464	+59	141,829	+87	467,489	+115	1272,986
+ 4	6,032	+32	35,419	+60	148,579	+88	485,970	+116	1315,462
+ 5	6.471	+33	37,473	+61	155,603	+89	505,060	+117	1359,094
+ 6	6,939	+34	39,630	+62	162,908	+90	524,775	+118	1403,915
+ 7	7,436	+35	41,893	+63	170,502	+91	545,133		

SUR LA FORCE NÉCESSAIRE A LA FORMATION DES VAPEURS;

PAR M. G. MAGNUS.

(*Annales de Poggendorff*, tome LXII, page 248.)

J'ai fait remarquer dans le Mémoire précédent que l'eau renfermée dans le tube en U *abd* ne se vaporisait que sous une pression inférieure de plusieurs centimètres de mercure à la tension maxima correspondante à la température de l'expérience, mais qu'alors la vaporisation était soudaine et violente. Ce phénomène avait déjà été observé par Watt et Southern dans les tubes barométriques dont ils se servaient pour leurs recherches, mais ils n'avaient tiré aucune conclusion de cette remarque.

Il était cependant bien clairement démontré par ce phénomène que la réduction de l'eau en vapeur exige une force supérieure à la tension que posséderait la vapeur à la température de l'expérience. Si l'on admettait que c'est l'attraction du verre pour l'eau qui contrarie la formation de la vapeur, on ne verrait pas pourquoi l'eau ne se sépare pas en plusieurs parties, l'espace qu'occupe ce liquide dans le tube étant trop grand pour que les particules intérieures soient soumises à l'attraction du verre.

Il ne reste donc qu'une seule hypothèse admissible : c'est de rapporter le phénomène à la cohésion du liquide, et l'on conçoit alors que la vapeur ait besoin d'une plus grande force répulsive pour se former que pour exister une fois formée.

Bien des physiciens avant moi avaient déjà rangé la cohésion parmi les causes qui s'opposent à la vaporisation des liquides, mais ils en avaient tous considéré les effets comme insignifiants et négligeables. Aucun d'eux, par conséquent, n'avait remarqué que la température d'une molécule liquide, qui va se réduire en vapeur, dût être toujours plus

élevée que la température qui convient à la tension de la vapeur qui va se former.

Lorsque le liquide ne fait que s'évaporer spontanément, il n'est pas possible d'observer s'il possède une température plus élevée que la vapeur qui s'échappe de la surface; car l'évaporation n'a lieu que dans la dernière couche superficielle, et les couches intérieures peuvent être à des températures toutes différentes, et même la surface ne peut pas être beaucoup plus chaude que la vapeur qu'elle produit. Les molécules dont elle se compose, en contact avec l'air, ne sauraient être retenues avec autant de force que les molécules de l'intérieur, entourées de tous côtés de molécules semblables à elles. Aussi je n'ai jamais observé le phénomène mentionné ci-dessus, lorsque, au-dessus de l'eau, il était demeuré une bulle d'air, quelque petite qu'elle pût être.

Dans l'ébullition, au contraire, la vapeur, se formant au sein du liquide, est toujours moins chaude que le liquide lui-même. Cela est facile à observer, surtout pour les dissolutions salines. L'attraction de l'eau sur le sel étant plus grande que celle de l'eau sur elle-même, il faut, pour la surmonter, une température plus élevée. En outre, tant que la vapeur n'est pas sortie du liquide, elle doit conserver la force élastique qui correspond à cette température, sans quoi elle serait ramenée à l'état liquide par l'attraction des molécules salines. Cela se conclut de la diminution qu'éprouve la force expansive de l'eau renfermée dans la chambre d'un baromètre, lorsqu'on y introduit un sel quelconque, par exemple du sulfate de soude (1). Mais pour rendre cette conséquence encore plus évidente, j'ai introduit de l'eau dans le tube à vapeur *abd*, et je l'ai portée à une température de plus de 100 degrés centigrades. La vapeur formée avait une tension égale à la pression atmosphérique;

---

(1) Biot, *Traité de Physique*, tome I, page 285.

mais si je faisais passer dans l'eau une dissolution de sel marin, cette tension diminuait immédiatement de plusieurs centimètres de mercure.

Dans une autre expérience, je fis passer des vapeurs d'eau bouillante, à la température de 100 degrés, au-dessus d'une dissolution de sel marin, entourée elle-même d'un bain d'eau à 100 degrés. Je vis la dissolution s'échauffer jusqu'à 107 degrés, bien que le corps échauffant la vapeur d'eau n'eût qu'une température de 100 degrés. Cette vapeur était, en effet, absorbée par la dissolution, et lui cédait sa chaleur latente, jusqu'à ce que la température fût parvenue au point d'ébullition, c'est-à-dire au point où la force élastique de la vapeur pouvait surmonter la pression atmosphérique, augmentée de l'attraction mutuelle de l'eau et du sel. Ensuite la dissolution devint de moins en moins concentrée, et sa température s'abaissa; mais en y ajoutant de nouvelles quantités de sel, je la fis remonter jusqu'au point d'ébullition correspondant au degré de concentration qu'elle avait repris.

Les choses se passent d'une autre manière avec l'eau pure ou avec tout autre liquide pur. Une particule d'eau qui se vaporise doit bien avoir une température assez élevée pour que la force expansive de ses vapeurs surmonte, non-seulement la pression atmosphérique, mais encore la cohésion de l'eau. Mais les vapeurs, une fois formées à cette haute température, ne sont plus attirées par l'eau, et, par suite, elles se dilatent, autant que le permet la pression qu'elles supportent. De là vient que l'eau bouillante ne peut jamais s'échauffer autant que les dissolutions salines : elle possède toujours cependant une température plus élevée que les vapeurs qu'elle produit, ainsi que M. Marcet l'a récemment démontré (1).

Les considérations suivantes prouvent que cet excès de température doit être habituellement très-petit.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V.

Si un liqnide est en ébullition dans un vase, et que l'adhésion de ces molécules pour les parois soit plus forte que leur cohésion mutuelle, ces molécules se sépareront plus facilement les unes des autres que des parois; par conséquent le liquide ne devra pas s'échauffer au delà de la température à laquelle sa force expansive est égale à sa cohésion, augmentée de la pression atmosphérique. Cette température est la plus haute que puisse prendre le liquide sous la pression de l'expérience, et elle serait la même si le liquide pouvait bouillir dans des vases composés de sa propre substance. Si, au contraire, l'ébullition a lieu dans un vase où l'adhésion soit moindre que la cohésion, on comprend, par des raisons analogues, que la vaporisation aura lieu plus tôt et plus facilement dans le voisinage des parois que dans l'intérieur de la masse. Aussi le point d'ébullition est-il d'autant plus bas qu'il y a moins d'adhésion entre le liquide et les parois, ou entre le liquide et tout autre corps étranger introduit dans son intérieur. La nature du vase peut donc abaisser le point d'ébullition, mais jamais elle ne peut l'élever au delà de la température qui lui conviendrait, si le liquide n'était partout en contact qu'avec lui-même. Mais alors comment concevoir qu'une surface métallique polie, dont l'adhésion pour l'eau est plus grande que la cohésion de ce liquide, abaisse notablement la température de l'ébullition? Cela tient à ce qu'une surface métallique, quelque purifiée qu'elle soit, n'est jamais mouillée par l'eau dans tous ses points, et que dans les points où elle n'est pas mouillée, son adhésion pour l'eau est moindre que la cohésion de ce liquide. Il en est de même du verre, excepté lorsqu'il a été soumis à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique bouillant. C'est, en effet, dans des vases de verre, dont la surface avait subi cette action, que M. Marcet a vu la température de l'eau bouillante s'élever à 3 degrés au-dessus de la température des vapeurs qu'elle émettait. C'est probablement à cette température de 105 ou 106 degrés que l'eau bouillerait, si

elle n'était partout en contact qu'avec elle-même. Je n'ai pu obtenir, en répétant ces expériences, un excès de température de 5 degrés, ce qui n'est pas toujours facile à obtenir, d'après M. Marcet lui-même; mais j'en ai assez approché. Au reste, en décapant un creuset de platine avec de la potasse caustique fondue, puis avec de l'acide sulfurique bouillant, j'ai vu le point d'ébullition de l'eau s'élever dans ce vase au delà de 100 degrés, mais jamais autant que dans un vase de verre. Cela venait probablement de ce que mon creuset de platine était déjà ancien, et présentait à sa surface, des raies, des inégalités qui agissaient comme un corps pulvérulent. On sait qu'une poudre de verre ou de métal abaisse la température de l'eau bouillante, jusqu'à ne différer plus sensiblement de la température de ces vapeurs.

Si l'on remarque encore que l'eau ne mouille pas les corps pulvérulents, et que l'adhésion des corps solides pour les liquides est modifiée par les circonstances les plus diverses; que, par exemple, d'après les nouvelles découvertes, sous l'influence de la lumière, de la chaleur, de l'électricité, sous l'influence même du voisinage d'une autre substance, la surface d'un corps prend une disposition à condenser, en certains points déterminés, les vapeurs aqueuses ou mercurielles, on ne sera plus surpris que la présence des métaux ou du verre abaisse presque toujours le point d'ébullition des liquides. La température de ce phénomène ne varie pas seulement avec la nature du vase et l'état de sa surface; la moindre poussière qui vient à tomber dans le liquide la fait changer, et même, en se mettant à l'abri de l'introduction des poussières et des modifications de la surface du vase, on verra toujours le point d'ébullition osciller. Aussitôt que la température est assez élevée en quelque point pour que la vaporisation puisse y avoir lieu, les vapeurs formées se dilatent dans le liquide et le refroidissent. Cette dilatation et ce refroidissement sont très-marqués lorsque la température du liquide est de plusieurs

degrés supérieure à celle des vapeurs qui s'en échappent, et par suite, le liquide a besoin de quelques instants pour revenir à la température d'ébullition. Un thermomètre très-sensible, plongé dans le liquide, oscille constamment, et les vapeurs se dégagent, en quelque sorte, par secousses. La présence des corps pulvérulents ou filiformes réduisant presque à rien cet excès de température de l'eau sur la vapeur, elle rend constant le point d'ébullition, et prévient les soubresauts.

Il n'y a pas, dans toute la physique, une expérience plus ancienne et plus souvent répétée que celle de l'ébullition de l'eau, et cependant on est bien loin d'en connaître et surtout d'en expliquer toutes les circonstances.

ANALYSE DES MÉMOIRES SUR LA VISION PUBLIÉS PAR M. DE HALDAT.

(Communiqué par M. DE HALDAT.)

Les recherches sur le mécanisme de la vision, et principalement sur la formation de l'image, qui ont paru en 1842, et que depuis l'auteur a complétées, quoique divisées en plusieurs Mémoires, ne forment cependant qu'un même travail dont nous réunirons toutes les parties en un seul article.

A. Ces recherches, faites relativement à la propriété qu'a notre œil de s'approprier aux distances, c'est-à-dire de nous procurer des images constamment distinctes pour des rayons lumineux de direction différente, ont d'abord eu pour objet l'examen de la théorie au moyen de laquelle les physiologistes et les physiciens ont cherché la solution de cette importante question. Comme aucun instrument d'optique ne jouit de la propriété qui distingue notre œil, s'il n'est disposé pour recevoir des modifications convenables dans

la composition ou l'arrangement des parties dont il est formé, on a demandé quelle est la cause de cette étonnante propriété. Le plus grand nombre de ceux qui se sont occupés de cette question, considérant l'œil comme un instrument d'optique, ont pensé que, pour donner des résultats semblables à ceux obtenus par l'art, il était nécessaire qu'il éprouvât des modifications analogues, c'est-à-dire qu'ils ont cherché quel pouvait être le moyen de compensation donné à notre organe pour satisfaire aux conditions de la vision produite par des rayons de directions différentes. Les auteurs ayant été presque constamment dirigés par des vues purement théoriques, c'est à cette cause qu'on peut attribuer l'état stationnaire de la question depuis si longtemps débattue. L'auteur de ces Mémoires a abandonné une méthode si peu féconde pour la méthode expérimentale, et comme c'est à la cornée que les uns ont attribué le rôle de compensateur que d'autres ont donné au cristallin, il a successivement soumis ces organes à des expériences propres à déterminer le rôle de chacun dans la formation de l'image; enfin il les a considérés dans leur ensemble, et les a soumis à la même méthode d'investigation dans le but d'apprécier l'influence commune de leur action combinée.

B. Les physiciens qui ont admis la nécessité d'un mode de compensation pour approprier l'œil à la direction variée des rayons lumineux, ont pensé en trouver le moyen dans les variations de forme de la cornée transparente qui, selon qu'elle deviendrait plus ou moins convexe, devrait remédier à la variété dans la direction des rayons lumineux formateurs de l'image, et par ce moyen rendre le foyer constant et nous procurer ainsi des images également distinctes d'un même objet pour toutes les distances auxquelles il serait placé. Cette nécessité de compensation étant attribuée à la cornée transparente, il fallait trouver le moyen de l'opérer; il fallait donc qu'elle fût le résultat de l'action propre de cette membrane qui, par sa propre énergie, se serait

contractée ou relâchée selon le besoin, et que cette variation de forme fît l'effet d'une force extérieure extrinsèque, comme on l'a dit. La première de ces hypothèses était insoutenable aux yeux des physiologistes qui connaissent les propriétés du tissu auquel elle appartient. Ils ont donc eu recours à la seconde supposition, et cette force extérieure ils ont cru la trouver dans l'action des muscles du globe qui, par leur contraction, auraient augmenté la convexité de la cornée en comprimant la sclérotique, et forçant les liquides contenus dans ce globe à se concentrer dans la chambre antérieure. L'aplanissement de cette membrane, ou, pour parler plus exactement, la diminution dans sa convexité, aurait été l'effet du relâchement des muscles. Cette hypothèse de la dilatation de la cornée, opérée par l'action des muscles et le concours des humeurs de l'œil, comme étant la partie de la paroi du globe la plus extensible, quoique dénuée de preuves directes, nous voulons dire expérimentales, avait obtenu l'assentiment d'un grand nombre de physiologistes, parce qu'elle résolvait, avec une exactitude apparente et spécieuse, une question d'un grand intérêt qui avait semblé insoluble à ceux qui avaient admis la nécessité de la compensation.

C. La question, ainsi réduite à sa plus simple expression, était donc de savoir si la cornée change réellement de forme dans l'acte de la vision. Les arguments en faveur de ce changement ne pouvaient reposer que sur des considérations générales ou des expériences directes. La preuve de ces considérations est sans doute la nécessité de ce changement pour ceux qui ne peuvent admettre la pureté des images, c'est-à-dire la netteté de la vision sans compensation, ce qui se réduit à un cercle vicieux. A cet argument on en ajoute un second, tiré de la sensation : c'est l'espèce de tension que nous éprouvons dans la cavité orbitaire lorsqu'on applique l'œil à l'étude de quelque objet de trop petit volume, ou placé à une distance trop grande ou trop restreinte; on a

voulu qu'elle dépende de la fatigue des muscles moteurs et modificateurs de la forme du globe. On a répondu qu'il était au moins incertain que cette sensation de fatigue eût son siége dans les muscles, et nous devons bien plutôt l'attribuer à l'état de la rétine, fatiguée par une impression anormale. Mais tous ces arguments indirects laissaient toujours la question indécise, car il fallait prouver que les muscles du globe jouissent d'une force capable de déterminer un changement dans la forme de la cornée, affection à laquelle on a opposé, 1° l'incompressibilité presque absolue des humeurs contenues dans le globe, et la ténacité extrême des membranes qui les contiennent; 2° la variation dans les opinions des auteurs, dont les uns attribuent cette force aux seuls muscles droits, d'autres aux obliques, et enfin une troisième classe qui admet le concours de tous les muscles; 3° soit que l'on admette le concours de tous ces muscles, ou leurs actions propres et distinctes, il faut toujours prouver qu'ils peuvent, par leur contraction, changer la forme de la cornée; ce que l'auteur n'admet pas, à raison de leur disposition peu favorable, et en considérant surtout que les muscles droits qui sont les plus puissants d'entre eux ne pouvaient, à cause de leur mode d'insertion, opérer l'augmentation de la convexité de la cornée, qu'en exerçant sur l'hémisphère postérieur une pression qui exige un point d'appui, une résistance qu'on ne peut trouver ni dans la flexibilité du nerf optique, ni dans la mollesse extrême des graisses qui occupent l'intervalle pyramidal qui sépare les muscles droits, ou qui remplissent le fond de la cavité orbitaire. Quant aux muscles obliques qui ne peuvent opérer que la rotation du globe autour de son axe antéro-postérieur, on ne voit pas comment ils pouvaient opérer la compression nécessaire pour produire l'effet supposé.

D. Pour reconnaître les muscles du globe comme agents modificateurs de sa forme, et en leur supposant la disposition la plus favorable, il faudrait encore prouver que,

par leur énergie, ils pouvaient opérer le changement, et, pour cela, comparer leur force avec la résistance qu'ils auraient à vaincre. Or, si conformément aux règles admises par les physiologistes, l'énergie de ces muscles est représentée par leur masse, en la comparant à celle de l'extenseur de l'auriculaire qui leur est égal en poids, leur force ne serait égale qu'à une pression de 500 grammes. Mais, d'après une expérience faite sur un œil de mouton, dont les dimensions se rapprochent de celle de l'œil humain, au moyen d'un instrument dans lequel le globe de cet animal peut être soumis à une compression dont l'intensité se détermine exactement, il faut une force égale au moins à 3 kilogrammes pour opérer la plus faible augmentation dans la convexité de la cornée.

E. A ces arguments opposés aux variations dans la forme de la cornée, en tant qu'opérée par les muscles du globe, l'auteur en ajoute un dernier, également fondé sur l'expérience. Il le tire du résultat d'une observation fortuite par laquelle il a constaté que, lorsque le globe oculaire est soumis à une compression capable de faire éprouver à sa forme la plus légère altération, la cornée, de transparente qu'elle est à l'état normal, devient immédiatement translucide, prenant une teinte d'un gris bleuâtre qui s'oppose à la netteté de la vision; il en résulte donc que le globe oculaire devant, pour modifier la forme de la cornée, éprouver une compression supérieure à celle par laquelle cette membrane devient demi-transparente ou perd une grande partie de sa transparence, il est manifeste que l'hypothèse de la compensation par les changements de forme de cette membrane est insoutenable. A ce dernier argument, nouveau dans la question, on a cru devoir encore en ajouter un plus puissant, qui se tire de l'observation directe de la cornée pendant que s'accomplit la fonction dans laquelle elle doit nécessairement changer de forme, dans l'hypothèse que nous combattons.

F. Ce moyen, dont le but est le même que celui employé par John Young, consiste à mesurer, avec une exactitude suffisante, la courbure de la cornée pendant que l'œil reçoit des rayons de directions différentes. Les expériences pratiquées pour constater l'invariabilité de sa forme ont été exécutées avec une lunette micrométrique dont la force amplificative est de 30 au diamètre. Elle porte des fils mobiles au moyen desquels on peut constater les dimensions de l'objet observé. Elle s'adapte, d'une manière solide, à une chaise en menuiserie propre à fixer la tête de la personne soumise à l'expérience. Cette personne étant assise, et sa tête fixée au moyen d'un support, on dirige la lunette vers la cornée de l'un des deux yeux, et on l'amène ainsi au foyer de l'objectif de manière à obtenir une image très-distincte. La personne alors fixant alternativement des objets placés à des distances différentes, mais dans la même direction, on amène entre les fils la partie visible de la cornée. On peut, dans cette expérience, opérer de deux manières différentes: l'œil étant vu de profil, rendre l'un des fils tangent à sa convexité, et employer l'autre comme une sécante qui passe par les deux extrémités du croissant visible, et observer ainsi la forme de la membrane, pendant que l'œil reçoit des rayons de directions différentes. On obtient un résultat, sinon plus exact, au moins plus satisfaisant encore, en dirigeant l'axe de la lunette obliquement vers la cornée, et recevant l'image de quelque objet extérieur réfléchi par elle, que l'on fait tomber entre les fils de l'oculaire, et dont on fixe l'étendue et la position en les adaptant à ses limites; puis, en ordonnant à la personne de fixer l'objet avec force, c'est-à-dire en employant toute la puissance des muscles moteurs. On constate ainsi l'invariabilité de la forme de la cornée qui, présentant constamment la même convexité, doit donner une image de même dimension. Toutes les personnes, qui ont même les plus faibles connaissances en optique, comprendront facilement que, dans cette expé-

rience, la dimension de l'image est réfléchie par la cornée dépendant de sa forme, de sa surface réfléchissante ; la constance dans l'étendue de l'image prouve invinciblement celle de la courbure de la surface qui la réfléchit, et la dépouille définitivement du rôle d'instrument compensateur qui lui a été gratuitement et si longtemps attribué.

G. La cornée transparente réduite à la fonction qui lui est propre, on a dû chercher dans une autre des parties constitutives de l'organe de la vision l'instrument de la vision distincte : on ne peut le trouver dans l'humeur aqueuse, invariable dans sa forme comme la cornée qui la contient. L'iris, qui n'est qu'un diaphragme destiné à proportionner la quantité de lumière au besoin de la fonction, ne convient pas mieux à un rôle si important. L'humeur vitrée, séparée du cristallin, ne formant sur la rétine aucune image distincte, on ne peut l'attribuer qu'au cristallin, qui réunit toutes les propriétés des verres lenticulaires par lesquels l'art forme des images dans nos instruments. Il se présente donc comme l'agent de la formation de celle qui a lieu sur la rétine; mais, après cette détermination, la question de l'appropriation de l'organe à la direction diverse des rayons lumineux se retrouve encore avec toutes ses difficultés ; c'est-à-dire qu'il s'agit toujours de déterminer par quel mécanisme il pouvait remplir cette fonction, et de nous donner des images constamment distinctes. L'auteur n'a pu chercher la solution de cette question fondamentale, comme on l'a fait si longtemps sans succès, dans les propriétés chimiques ou organiques de ce corps. Il n'a pu la trouver dans une hypothèse qui suppose au cristallin la propriété de changer sa forme par sa propre énergie, ni dans la supposition non moins gratuite par laquelle on attribue au corps ciliaire la fonction d'approcher ou d'éloigner cette lentille de la rétine. Il l'a donc cherchée dans la méthode expérimentale, trop généralement oubliée. Un cristallin de bœuf, frais et bien conservé dans toute son intégrité, et adapté

dans la chambre obscure à une pièce d'appareil convenable, a été exposé à la lumière solaire dont les rayons, rendus horizontaux par un héliostat, ont formé une image de l'astre au foyer de cette lentille organique. L'image reçue par un verre dépoli, fixé dans une position constante, étant formée par des rayons parallèles, on en a changé la direction en interposant des verres convexes et concaves, et l'image alors ayant conservé constamment la même pureté, quoique avec une étendue et un éclat différents, on a dû reconnaître au cristallin la propriété de former à un même foyer des images invariables pour des rayons de directions différentes, toutefois dans certaines limites.

H. Ces expériences, répétées un grand nombre de fois, soit isolément, soit en présence de personnes versées dans la connaissance de l'optique, ayant donné constamment le même résultat, ne doivent-elles pas enfin terminer une controverse si souvent reproduite et si constamment infructueuse? Ces faits présentent sans doute une anomalie peu favorable à leur admission pour ceux qui ne veulent trouver dans le cristallin que les propriétés des lentilles de l'œil; ils semblaient, aux yeux d'un savant académicien très-versé dans les connaissances de l'optique, si peu admissibles, que, répétant nos expériences, il disait très-plaisamment : « Je reconnais le fait, mais je ne puis le croire. » Il faut bien cependant admettre le fait, puisqu'il est constaté; toutefois on doit remarquer que, comme le but de l'auteur de la nature est le bien-être des animaux qu'il a dotés de cet avantage, il n'en a pas étendu la limite au delà de leurs besoins, et l'expérience prouve, en effet, que des rayons trop divergents ou trop convergents ne se réunissent plus au même foyer. Ces résultats dont on vient de parler sont si peu susceptibles d'erreur, qu'il semblait inutile de les confirmer par d'autres expériences; toutefois on l'a fait, en substituant aussi exactement qu'il a été possible, une lentille de verre à la lentille organisée, ayant pris soin

de lui donner les mêmes courbures et la même dimension.

I. La propriété attribuée au cristallin par l'auteur a surtout été confirmée par les recherches consignées dans un second Mémoire publié postérieurement en 1842 (1). Elles ont consisté principalement à employer l'œil entier, tels qu'il est organisé et préparé de manière à observer l'image formée au lieu qu'occupe la rétine par le concours de toutes les parties de l'appareil réfringent dont se compose ce précieux organe. Ces expériences ont été exécutées, non en amincissant la cornée opaque à sa partie postérieure, comme on l'a proposé, ou en l'enlevant complétement, ainsi que la coroïde, et ne conservant que la rétine (car cette membrane, dont la conservation est extrêmement difficile, est encore trop peu diaphane pour donner des images distinctes); mais en supprimant à la fois les trois membranes, que l'on remplace par un petit verre de montre d'une courbure convenable et légèrement graissée pour le rendre demi-transparent; la portion de la paroi postérieure du globe supprimée doit être parallèle à l'iris, et comprendre une étendue égale à un demi-franc. Le verre de montre qui doit remplacer cette portion de la cornée supprimée s'adapte à un instrument composé d'une double capsule hémisphérique, dont les deux parties, ouvertes à leur centre, sont réunies par une charnière qui permet à ces deux capsules de se rapprocher pour comprendre dans leur capacité commune un globe oculaire de mouton ou de bœuf. Il doit y être placé de manière que la cornée réponde à l'ouverture pratiquée au centre de la capsule antérieure, et que sa partie postérieure réponde à l'ouverture de la capsule postérieure. Ces deux capsules, pouvant être rapprochées, elles rendent à la cornée la sphéricité qu'elle pouvait avoir perdue par l'écoulement d'une petite partie de l'humeur vitrée; et comme de cette perte, toujours très-peu considérable, on

(1) *Mémoires de l'Académie de Nancy.*

pouvait conclure que l'œil aurait perdu sa sphéricité, on la lui rend au besoin complétement en le comprimant latéralement avec les doigts au moyen d'une double échancrure pratiquée aux bords de l'une et l'autre capsule qui laissent à découvert une zone prise vers l'équateur du globe que le bout des doigts peut comprimer.

K. Ces dispositions faites avec soin, on peut, au moyen d'un œil frais et bien conservé, recueillir sur la formation de l'image tous les phénomènes propres à confirmer la théorie que l'auteur adopte, et expliquer les fonctions des diverses parties de l'organe de la vue dans l'homme et les quadrupèdes. Une loupe fixée à la capsule extérieure sert à étudier les phénomènes de la formation de l'image qui se peint sur le verre graissé employé à remplacer la rétine. Ce petit appareil est si commode et d'un emploi si facile, qu'il pourrait être d'usage dans les cours publics. Par son moyen, on peut, en dirigeant la cornée vers des objets suffisamment éclairés, contempler l'image, reconnaître sa ressemblance de forme, de figure et de couleur avec les objets représentés, constater sa position renversée comme dans la chambre obscure, et enfin sa dimension, qui est toujours en raison inverse de la distance. Les expériences que l'on peut faire avec cet instrument confirment enfin la théorie de la formation de l'image établie dans les Mémoires dont celui-ci est l'analyse, en prouvant, 1° que les variations de forme de la cornée, telles qu'on les a supposées, n'exercent pas sur les images l'influence qu'on a attribuée à cette membrane, puisqu'on peut la gonfler à certain degré par la pression du globe, diminuer sa tension naturelle en supprimant une portion de l'humeur aqueuse, et, ce qui est plus remarquable encore, l'enlever en totalité par une excision faite à sa circonférence sans mettre obstacle à la formation de l'image et sans la modifier; 2° que l'on peut remplacer l'humeur aqueuse avec de l'air introduit par une piqûre étroite et faite obliquement; ce qui indique l'usage de ce

fluide borné à donner par sa quantité à la cornée la forme normale qui lui est propre; 3° que le cristallin est l'instrument essentiel à la formation de l'image, puisque sa soustraction, toutes les autres parties constitutives de l'organe demeurant dans leur intégrité, la rend impossible, et qu'elle a lieu au contraire lorsque, le cristallin subsistant, on soustrait la cornée et l'humeur aqueuse; et même seul, isolé, il peut la former et la former avec sa pureté et un foyer constant pour des rayons de directions différentes, et qu'enfin on ne remédie à sa soustraction qu'en le remplaçant par une lentille artificielle; 4° que cependant le cristallin ne pouvait seul former une image sur la rétine sans le concours de l'humeur vitrée qui, allongeant son foyer, porte l'image sur la rétine que, sans ce fluide, elle n'atteindrait pas, comme le prouve la comparaison du foyer du cristallin isolé et de celle de cette lentille réunie à l'humeur vitrée.

L. La propriété de réunir les rayons de directions diverses étant reconnue dans le cristallin, la seule question qui reste à résoudre était relative à la cause de ce phénomène remarquable et en apparence contraire aux lois de l'optique. C'est sans doute cette difficulté qui a retenu si longtemps les physiologistes dans l'hypothèse que l'on a réfutée; ici, en effet, on ne peut se la dissimuler; mais quand on ne parviendrait pas à la résoudre, il ne faudrait pas moins admettre le fait sur lequel elle repose; il en serait ici comme dans un grand nombre de faits dont les phénomènes nous sont aussi connus que les causes nous en sont cachées. On a dû chercher la solution de cette question dans les propriétés physiques, chimiques ou organiques de cette lentille, les propriétés organiques dans ce corps se bornant à la force de nutrition ou assimilation, puisqu'il n'est ni sensible ni contractile. On ne peut trouver dans cette faculté unique la solution que l'on cherche. Le cristallin est une lentille organisée pour participer à la vie commune à tous les organes,

mais fonctionnant sous l'influence de la lumière comme une lentille artificielle. La composition de ce corps, donnée par les chimistes les plus habiles, n'a répandu aucune lumière sur sa fonction, car elle a été trouvée identique dans toutes ses parties, lesquelles devraient varier pour donner aux zones concentriques à son centre des forces réfringentes différentes et propres à satisfaire à la question. Les propriétés physiques du cristallin paraissent donc seules en promettre la solution. Ces propriétés ne résultent que de sa forme ou de sa structure intime. On sait depuis longtemps que le cristallin est composé de couches concentriques qui s'enveloppent mutuellement comme les squammes de certaines plantes bulbeuses, ce que prouve également l'immersion dans les acides minéraux, l'eau bouillante et l'alcool, et même la dessiccation seule. Ces squammes sont composées de fils d'une extrême ténuité, qui le sont eux-mêmes de globules réunis en chapelets. Plusieurs anatomistes iconographes ont représenté la disposition des couches élémentaires, mais on a généralement négligé la disposition du noyau qui, au lieu de conserver la forme lenticulaire résultant de celle de son enveloppe, est réellement globuleux, comme on le prouve en décomposant un cristallin préparé à l'alcool ou à l'eau bouillante, puis desséché lentement. C'est dans cette disposition des éléments constituants de ce corps réfringent que plusieurs auteurs ont trouvé la cause de l'invariabilité de son foyer dans les limites indiquées. L'inégale densité des couches, croissant de la circonférence au centre, paraît, en effet, propre à réunir les rayons de directions différentes en un espace très-circonscrit et commun; car les plus divergents, forcés par la contraction instinctive et merveilleuse de la pupille à passer par le centre, devront se réunir au même lieu que les parallèles ou les convergents, s'il arrive que la pupille, comme l'expérience le prouve, leur permet de passer par les zones à la fois les moins denses et les plus convexes. Treviranus a cherché à le prouver par une imi-

tation de la nature. En admettant cette explication, l'auteur du Mémoire que nous analysons a cru devoir reconnaître à la forme du cristallin une plus grande influence sur sa fonction qu'on ne l'a fait jusqu'alors, car les diaphragmes dans les lunettes de longue-vue suffisent pour corriger l'aberration de sphéricité, et les lentilles à forte courbure ayant des foyers courts, et par conséquent donnant des images très-resserrées, ont nécessairement des foyers peu variables : ce que prouve la comparaison des images produites par le cristallin et par des lentilles artificielles de même courbure.

M. Le dernier des Mémoires publiés sur la vision, par M. de Haldat, a pour objet l'achromatisme de l'œil, qu'il admet avec Euler et un grand nombre de physiciens, et qu'il établit sur des preuves aussi nombreuses que variées; d'abord sur l'association des différents milieux réunis pour former l'appareil réfringent du globe, disposition analogue à celle employée par l'art pour obtenir l'achromatisme dans nos instruments d'optique; ensuite sur les expériences directes dans lesquelles l'œil entier, ou seulement le cristallin isolé, ont été exposés à l'action des rayons lumineux, et ont montré, au moyen de l'appareil décrit dans le second Mémoire sur le verre demi-transparent substitué à la rétine, des images pures et exemptes des franges colorées qui caractérisent l'absence d'achromatisme. Ces faits ont encore été confirmés par des expériences d'un autre ordre que l'auteur a exécutées sur l'un de ses yeux, après en avoir dilaté la pupille par l'infusion de belladone. Elles ont non-seulement prouvé l'achromatisme de l'œil, mais elles en ont encore fait reconnaître la cause, qui dépend à la fois de la disposition des milieux réfringents de l'organe, de leur nature, de leur forme, mais surtout des fonctions de l'iris dont l'ouverture est toujours proportionnée aux besoins de la vision, à raison de la merveilleuse sensibilité qui la détermine à n'admettre que les rayons nécessaires, et écarte constam-

ment ceux qui pourraient être décomposés en passant trop près des bords du cristallin, comme on le prouve en employant des diaphragmes variés en ouverture appliqués à l'œil dont la pupille est dilatée au delà de son état normal.

Nous terminons ici cette analyse, réduite aux preuves principales en faveur de la théorie de l'auteur et aux principaux faits développés dans les trois Mémoires publiés.

Planche I.

A, A', capsules oculaires;
B, B', branches de la charnière;
C, charnière;
DD', manche;
E, loupe avec son support et sa vis;
F, Tige de la loupe et sa vis de pression.

RECHERCHES SUR L'HUILE ESSENTIELLE DE SASSAFRAS;

PAR M. SAINT-ÈVRE.

Cette huile se fait remarquer d'abord par sa densité supérieure à celle de l'eau, et par son point d'ébullition élevé. Appartenant d'ailleurs à un végétal du groupe botanique des Laurinées, auquel son extraction la rattache, son étude pouvait donner des résultats intéressants.

L'huile du commerce, extraite du bois du *Laurus sassafras*, se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, d'une saveur âcre, et d'une odeur qui rappelle celle du fenouil. Sa densité est de 1°,09 à la température de 10 degrés.

Soumise à la distillation, elle commence à dégager des vapeurs vers 115 degrés centigrades. Le point d'ébullition s'élève ensuite rapidement à 228 degrés centigrades, où il reste stationnaire, jusqu'à ce que la majeure partie du liquide ait disparu. On est certain, par là, de se débarrasser

de l'essence de térébenthine qui est souvent mêlée par fraude à l'essence du commerce. Il reste dans la cornue un résidu légèrement coloré en jaune-brun.

Cette huile ainsi préparée, soumise à l'analyse élémentaire, a donné les résultats suivants :

I. 0gr,365 de matière ont donné 0,213 d'eau et 0,965 d'acide carbonique.

II. 0gr,355 de matière ont donné 0,2045 d'eau et 0,9415 d'acide carbonique.

III. 0gr,3935 de matière ont donné 0,227 d'eau et 1,0415 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
C...	72,07	72,32	72,17
H...	6,40	6,39	6,40
O...	21,53	21,29	21,43
	100,00	100,00	100,00

ce qui s'accordait assez avec la formule

$$C^{18}H^{10}O^{2},$$

qui donne en effet

C^{18}...	54	72,0
H^{10}...	5	6,6
O^{2}...	16	21,4
	75	100,0

Mais comme, en faisant agir le brome sur l'essence, on obtient un produit cristallisé, et que l'analyse de ce produit préparé avec la même huile présentait de grandes discordances dans la détermination des éléments constituants, il devenait probable qu'on opérait sur un mélange de deux huiles, et par suite nécessaire de les séparer. D'ailleurs, en faisant passer dans l'essence distillée un courant de gaz ammoniac pur et sec, on obtient un liquide exempt d'azote, susceptible de cristalliser, par le froid et l'évaporation spontanée, en prismes assez volumineux. L'analyse de ces derniers cristaux donne les résultats suivants :

I. 0gr,351 de matière ont donné 0,1945 d'eau et 0,940 d'acide carbonique.

II. 0gr,4045 de matière ont donné 0,2265 d'eau et 1,0873 d'acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
C....	73,03	73,30
H....	6,15	6,22
O....	20,82	20,48
Az...	0,00	0,00
	100,00	100,00

En voyant le charbon s'élever de cette manière et l'absence de l'azote, j'ai cru devoir soumettre l'huile à un froid plus intense en la plaçant dans un mélange formé de 12 parties de glace, 5 de sel marin et 5 de nitrate d'ammoniaque. On la voit d'abord s'opaliser, et en l'abandonnant à elle-même dans le mélange réfrigérant, on trouve au bout de cinq ou six heures le vase qui la renferme tapissé de cristaux volumineux, n'occupant pas moins de ½ centimètre cube de volume, et d'une blancheur parfaite. On comprime rapidement entre des doubles de papier buvard, on les fait fondre et cristalliser une seconde fois par le même moyen, et le produit est alors prêt pour l'analyse.

J'aurais beaucoup désiré pouvoir donner la mesure de leurs angles. M. de la Provostaye avait même bien voulu s'occuper de quelques recherches à ce sujet. Mais ces cristaux, exposés à la température de l'air ambiant, s'altèrent avec une si malheureuse facilité, qu'en très-peu d'instants toute détermination précise devient impossible. Ils paraissent seulement se rattacher au prisme rectangulaire oblique pyramidé.

Ces cristaux, analysés avec le plus grand soin, ont donné les résultats suivants :

I. 0gr,2815 de matière ont donné 0,1675 d'eau et 0,7625 d'acide carbonique.

II. 0gr,2445 de matière ont donné 0,665 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},2563$ de matière ont donné 0,144 d'eau et 0,695 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},383$ de matière ont donné 0,217 d'eau et 1,0365 d'acide carbonique.

En traduisant ces résultats en centièmes, on trouve

	I.	II.	III.	IV.
C...	73,86	73,87	73,94	73,83
H...	6,61	"	6,24	6,29
O...	19,53	"	19,82	19,88
	100,00		100,00	100,00

ce qui s'accorde avec la formule rationnelle

$$C^{20}H^{10}O^{2},$$

qui donne

C^{20}..	60	4,07
H^{10}..	5	6,17
O^{2}..	16	19,76
	81	100,00

Il devenait dès lors intéressant de prendre comme moyen de contrôle la densité de vapeur.

Une première expérience exécutée sur l'huile brute a donné :

Excès de poids du ballon fermé sur la tare.	$0^{gr},5865$
Température du bain d'huile.............	258 degrés cent.
Hauteur du baromètre..................	$0^{m},7658$
Température au moment de la pesée......	$9^{o},5$
Hauteur du baromètre........	$0^{m},7658$
Volume du ballon jaugé sur le mercure....	$212^{c.c.},5$
Température..........................	9 degrés.
Hauteur du baromètre............... ...	0,7658
Volume d'air restant..................	$1^{c.c.},5$

Avec ces nombres, et en corrigeant les calculs de la dilatation du verre, on arrive à trouver $7^{gr},731$ pour le poids du litre, et par suite $5^{gr},951$ pour la densité de vapeur correspondant à 2 volumes.

Deux autres expériences exécutées sur l'huile purifiée ont donné les résultats suivants :

Excès de poids du ballon fermé sur la tare.	0gr,5445
Température du bain..................	258 deg. cent.
Hauteur du baromètre..................	0m,7502
Température de la pesée	10 degrés.
Volume du ballon jaugé sur le mercure.. .	205 cent. cub.
Hauteur du baromètre..	0m,7500

Ces nombres conduisent à trouver 7gr,608 pour le poids du litre, et 5gr,856 pour la densité de 2 volumes de vapeur :

3°. Excès de poids du ballon.	0gr,550
Température de la pesée..	10 degrés cent.
Température du bain.....	260 degrés cent.
Volume du ballon........	209 cent. cubes.
Pression................	0m,7503
Poids du litre............	7,54
Densité de vapeur.......	5,800

En calculant maintenant la densité d'après la formule

$$C^{20}H^{10}O^{2},$$

on trouve

C^{20}..	8,44
H^{10}..	0,688
O^{2}...	2,210
	11,338

$$\frac{11,338}{2} = 5,669$$

La formule rationnelle de l'essence est donc fixée à

$$C^{40}H^{20}O^{4},$$

pour représenter 4 volumes de vapeur.

Action du brome.

En versant avec les précautions ordinaires une quantité convenable de brome sur l'essence de sassafras, on a une réaction assez violente. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide hydrobromique, et au moment où elles cessent, l'huile se solidifie tout à coup et se prend en une masse cristalline.

On comprime ces cristaux entre des doubles de papier, on les lave ensuite avec les plus petites quantités possibles

d'éther sulfurique froid, qui enlève le brome en excès et une matière blanche filamenteuse exempte d'hydrogène, qui paraît correspondre au chlorure solide de carbone et qui y adhère opiniâtrément. Reprenant ensuite par l'éther bouillant et abandonnant à l'évaporation spontanée, on obtient une quantité assez considérable de cristaux blancs, aciculaires, et disposés en houppes. Ces cristaux, qui au premier abord paraissent parfaitement définis, retiennent cependant encore la matière visqueuse mentionnée plus haut, et dont il est très-difficile de les débarrasser. D'un nombre assez considérable d'analyses, voici celles qui présentent les résultats les plus concordants :

I. 0gr,668 de matière ont donné 0,084 d'eau et 0,5398 d'acide carbonique.

II. 1gr,2635 de matière ont fourni 0,1515 d'eau et 0,986 d'acide carbonique.

III. 0gr,3285 de matière ont produit 0,004 d'eau et 0,2605 d'acide carbonique.

IV. 0gr,177 de matière ont donné 0,028 d'eau et 0,1415 d'acide carbonique.

I. 0gr,2745 de matière ont donné 0,3815 de bromure d'argent.

II. 0gr,333 de matière ont donné 0,4590 de bromure d'argent.

III. 0gr,700 de matière ont donné 1,0810 de bromure d'argent.

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
C...	22,03	21,28	21,62	21,8
H...	1,39	1,33	1,35	1,75
Br...	58,65	58,17	59,24	"
O...	17,93	19,22	17,79	"
	100,00	100,00	100,00	100,00

Reprenant ces cristaux par l'éther froid dans un appareil de déplacement, et au bout d'un assez longtemps, on enlève encore une quantité notable de la matière visqueuse et incristallisable qui les souille, et on obtient des cristaux solubles dans l'éther bouillant, qui, séchés dans le vide à

130 degrés, présentent à l'analyse la composition suivante :

I. 0gr,333 de matière ont donné 0,008 d'eau et 0,018 d'acide carbonique.

II. 0gr,450 de matière ont donné 0,010 d'eau et 0,024 d'acide carbonique.

III. 0gr,612 de matière ont donné 1,158 de bromure d'argent.

Ce qui fait en centièmes :

C...	14,74	14,54
H...	0,26	0,24
Br..	79,84	
O...	5,16	
	100,00	

Ces cristaux correspondent à la formule de substitution

$$C^{20} \begin{matrix} H^2 \\ Br^4 \end{matrix} O^2,$$

qui donne

C^{20}..	60	15,42
H^2...	1	0,25
Br^4..	312	80,20
O^2...	16	4,13
	389	100,00

Une dissolution bouillante de potasse transforme ce produit en une matière résinoïde, diaphane et cassante. Le brome n'est enlevé qu'en partie.

L'action du chlore est, comme il arrive souvent, bien moins facile à étudier que celle du brome ; les produits sont loin d'être aussi nets. En exposant le produit bromé à une forte insolation dans un flacon de chlore sec, on n'obtient par l'action finale qu'un produit chloré visqueux, exempt d'hydrogène, et présentant l'apparence du sesquichlorure de carbone.

Un courant d'acide sulfureux sec et pur, dirigé dans l'essence, la décompose en deux parties d'inégale densité : l'une, la plus légère, présente les propriétés et la composition de l'essence primitive ; l'autre en diffère totalement. Ces derniers produits n'ont pas encore été étudiés.

NOTE SUR UN APPAREIL DE POLARISATION;

PAR M. AMICI.

La *fig.* 2, *Pl. I*, représente l'appareil de polarisation de M. Amici.

Huit ou dix glaces à faces parallèles, disposées dans le cadre AB, servent à réfléchir verticalement un faisceau intense de lumière polarisée. Cette pile de glaces est mobile autour d'un axe horizontal, et porte un cercle divisé C; elle reçoit la lumière du ciel ou d'une lampe par le moyen d'un miroir D convenablement incliné.

Le tambour E porte un anneau divisé F, qui peut tourner horizontalement; la graduation sert à indiquer l'azimut du plan d'incidence par rapport au plan primitif de polarisation. Deux montants fixés sur l'anneau F soutiennent le porte-objet G qui se meut autour d'un axe horizontal H. Le cercle latéral I mesure son inclinaison et l'angle sous lequel le rayon polarisé rencontre la face inférieure de l'objet; et pour que le plan d'incidence puisse passer par une section donnée du cristal, le porte-objet a encore un mouvement circulaire dans son propre plan.

Pour analyser la lumière après sa sortie du cristal ou de tout autre corps soumis à l'observation, on emploie un rhomboïde entier de spath d'Islande R, que l'on place au-dessus d'un microscope P. Le corps de ce microscope peut tourner autour de son axe, et une alidade qui lui est fixée marque sur le cercle L l'angle que la section principale du rhomboïde fait avec le plan de polarisation primitif. Un bouton M sert à faire monter ou descendre le microscope pour amener au point de la vision distincte l'objet placé sur une lame de verre au milieu de l'ouverture centrale du porte-objet. Le rhomboïde de spath est fixe, et se trouve entre la

lentille oculaire extérieure et son foyer conjugué, où se croisent tous les faisceaux de rayons parallèles qui sortent du microscope. Par leur passage à travers le spath, les rayons se divisent, et il en résulte deux foyers séparés. En présentant successivement l'œil à chacun d'eux, on peut voir le champ du microscope éclairé par la lumière réfractée soit ordinairement, soit extraordinairement. A cet effet, une plaque métallique munie d'une petite languette Q, et mobile autour d'un pivot, recouvre la face supérieure du rhomboïde. Elle présente une ouverture de grandeur suffisante pour laisser passer à volonté l'une ou l'autre des deux images.

Quand on observe le soir, avec la lumière provenant d'une bougie ou de toute autre source de peu d'étendue, on adapte au tambour E une large lentille qui éclaire tout le champ de vision.

Pour faire les expériences avec la lumière polarisée circulairement, on place dans le même tambour le parallélipipède de Fresnel ; il est monté sur un cercle mobile horizontalement, et qui porte à sa circonférence des divisions pour mesurer l'azimut du plan de réflexion totale par rapport au plan de polarisation. La lumière réfléchie dans le prisme n'occupe que la moitié du champ du microscope, l'autre moitié reste éclairée par de la lumière polarisée non circulairement, ce qui permet d'observer en même temps, et pour ainsi dire en contact, les teintes diverses que l'action du parallélipipède fait naître.

Le microscope, tel qu'il vient d'être décrit, se prête à toutes les expériences où la lumière polarisée est à très-peu près parallèle à son axe ; mais dans une foule de recherches on a besoin de faire parvenir à l'œil en même temps non-seulement les rayons qui ont traversé un cristal sous l'incidence perpendiculaire, mais encore tous ceux qui, s'inclinant de plus en plus, atteignent quelquefois une obliquité considérable. On peut alors embrasser d'un seul coup d'œil les diverses modifications de la lumière que l'on découvri-

8.

fait imparfaitement et avec beaucoup de peine en faisant varier l'inclinaison du cristal sur l'unique direction verticale du rayon polarisé. Pour donner à l'instrument ces avantages, on y ajoute un second objectif, à deux ou trois lentilles Y, *fig*. 2, beaucoup plus pointu, c'est-à-dire d'un plus court foyer que l'objectif achromatique ordinaire. Il est fixé sur le tube T qui s'adapte à la pièce cylindrique S, *fig*. 1, et l'on met entre les deux objectifs un intervalle à peu près égal au double de leurs distances focales.

Le microscope, ainsi combiné, est capable de recevoir un cône de lumière de 150 degrés d'ouverture, et permet d'apercevoir à la fois tous les phénomènes dus à l'inclinaison des rayons polarisés dans leur passage à travers un cristal. Mais pour donner à la lumière réfléchie par la pile toute la convergence que l'instrument peut embrasser, il faut placer dans l'ouverture centrale du porte-objet un tube composé d'un système de lentilles convexes, *fig*. 3, sur la plus élevée desquelles on pose immédiatement le cristal.

La propriété périscopique n'est pas la seule dont jouisse cet appareil, il est encore propre à produire des grossissements différents par l'écartement plus ou moins grand des deux objectifs, avantage qui permet d'observer des objets de grandeur très-différentes, et de les apercevoir en entier dans le champ de vision. Le mouvement du tube T sur le tube S fait varier le grossissement, et le bouton M, qui baisse ou élève tout le microscope, permet à l'observateur d'atteindre le point de la vision distincte des objets placés à diverses distances. Ainsi, pour obtenir le plus faible grossissement, on place les objets sur un verre plan que l'on pose directement sur l'anneau F; puis on tourne le bouton M jusqu'à ce qu'il atteigne le sommet de la colonne quadrangulaire qui porte l'appareil; on fait glisser ensuite le tube T sur le tube S jusqu'à ce que l'on trouve le point de la vision distincte. Au contraire pour les plus forts grossissements, il faut mettre l'objet sur le porte-objet G, enfoncer le moins

possible le tube S dans le tube T, puis chercher l'image en tournant le bouton M.

On comprend facilement qu'en plaçant sur l'anneau F un miroir plan, sur lequel on pose les cristaux, et sur le porte-objet G une glace à faces parallèles que l'on incline sous l'angle de polarisation par réflexion, on transforme cet appareil en celui de Norremberg, avec l'avantage d'observer les images avec le pouvoir amplifiant du microscope. On le transforme aussi en celui décrit par M. Biot dans son *Traité de Physique*, en enlevant le microscope et ses appendices, et en plaçant au centre du cercle L un prisme de spath ou une tourmaline.

M. Amici a construit cet appareil vers l'année 1830; et on en trouve une description succincte dans le *Cours de Physique* du professeur Gerbi.

Il n'est pas inutile de remarquer que le rhomboïde de spath d'Islande peut s'appliquer au télescope comme au microscope; et si l'on place sur le diaphragme qui détermine le champ une petite lame de quartz perpendiculaire à l'axe, ou une lame de sulfate de chaux, qui occupe seulement la moitié du champ, on forme ainsi un polariscope très-sensible pour la lumière émanée des objets célestes ou terrestres, parce qu'on voit en même temps les deux moitiés du champ diversement colorées.

DESCRIPTION DU PETIT MICROSCOPE ACHROMATIQUE DE M. AMICI.

La *fig.* 1, *Pl. I*, montre l'instrument disposé pour l'observation. F est une rondelle de laiton qui tourne circulairement autour du bras G, et sous laquelle s'appliquent les objectifs achromatiques E. Sur cette même rondelle se vissent les tubes B, A, qui forment le corps du microscope et

portent l'oculaire C. Le porte-objet H se meut verticalement : le mouvement rapide s'obtient avec le bouton L, dont le pignon engrène sur une crémaillère. Le mouvement lent s'exécute par une vis M, qui fait glisser le porte-objet lui-même dans une coulisse.

On éclaire les objets transparents avec un miroir plan N et une lentille plan convexe P qui glisse le long d'une tige Q, et peut tourner autour d'elle. Le miroir plan a un mouvement tel, que, combiné avec celui de la lentille P, il projette de la lumière d'intensité variable et sous diverses inclinaisons relativement à l'axe du microscope. Pour modérer l'intensité de la lumière dans les faibles grossissements, on place un diaphragme *k* sur la lentille.

Les objets opaques s'éclairent de deux manières différentes, selon leur grandeur et selon la distance focale des objectifs qui servent à les observer. Quand les distances focales le permettent, on emploie la lentille R, qui concentre sur l'objet la lumière du ciel ou d'une lampe. Si les distances focales sont courtes et les objets très-petits, on place ceux-ci sur un petit disque de verre noir, et on les éclaire avec la lumière réfléchie par le miroir inférieur, concentrée par la lentille, et renvoyée en bas par un très-petit miroir d'argent, concave, percé en son centre d'un trou qui laisse passer les objectifs auxquels il est fixé.

Pour transformer cet instrument en microscope horizontal, et adapter commodément la chambre claire à son oculaire, on dévisse le tube supérieur A, et on l'ajuste à une petite caisse de laiton X qui contient un prisme réflecteur ; puis on visse cette caisse elle-même sur le tube B. La chambre claire peut être de différentes sortes : elle consiste tantôt dans un miroir plan, plus petit que l'ouverture de la pupille, tantôt dans un prisme isocèle rectangle, étamé sur sa plus grande face. On peut encore employer une grosse glace plane, ou un petit miroir percé, combiné avec un prisme rectangulaire.

Quand on connaît les grossissements que donnent les différentes combinaisons des objectifs ou des oculaires, la chambre claire, de quelque espèce qu'elle soit, sert non-seulement à dessiner les objets, mais encore à déterminer leurs dimensions réelles. Néanmoins il n'est pas superflu d'avoir un autre moyen de mesurer avec précision la grandeur des objets microscopiques ; pour cela j'emploie une vis micrométrique Y, qui meut un curseur à coulisse dont la base entre et s'arrête dans le trou circulaire du porte-objet. Les pas de la vis, marqués sur une des branches du curseur, ont chacun $\frac{3}{10}$ de millimètre : la tête de la vis est divisée en 100 parties, de sorte qu'on lit immédiatement sans vernier des $\frac{3}{1000}$ de millimètre.

On polarise la lumière en appliquant sous le porte-objet H un tambour *z*, qui contient un tube central à vis, dans lequel est monté un rhomboïde de spath d'Islande, ou un prisme du même cristal. L'extrémité supérieure du tube porte la lentille d'éclairage; l'extrémité inférieure est percée d'un trou d'une largeur convenable. L'analyse de la lumière polarisée se fait en plaçant sur le tube de l'oculaire un autre rhomboïde de spath, d'une épaisseur égale à la distance qui sépare cet oculaire du point extérieur où se croisent les rayons émergents.

Plusieurs séries d'objectifs achromatiques accompagnent cet instrument, et le rendent propre à observer les objets transparents ou opaques, de grande ou de petite dimension.

Le jeu le plus faible a une distance focale d'environ 20 millimètres et une ouverture de 10; le jeu le plus fort a une distance focale de $\frac{1}{2}$ millimètre, et une ouverture capable d'embrasser un cône de 100 degrés de divergence. Aussi offre-t-il une quantité de lumière telle qu'on peut pousser le grossissement jusqu'à 2000 diamètres sans perdre trop de netteté dans les images. L'achromatisme de ces fortes lentilles, comme celui des jeux plus faibles qui reçoivent encore un cône de plus de 50 degrés de divergence, est calculé

pour observer des objets découverts, ou placés sous une lame de verre d'une épaisseur déterminée. Des lames d'une épaisseur différente introduiraient des aberrations insupportables; mais on peut le faire disparaître avec une lentille de correction inventée par M. Amici. Cette lentille est simple ou composée, et de formes différentes suivant les circonstances. Elle peut encore servir à détruire un reste d'aberration de sphéricité ou de réfrangibilité qui aurait persisté dans l'exécution d'une série d'objectifs.

Les oculaires sont ordinairement négatifs à deux lentilles; quelquefois M. Amici en emploie de positifs dont l'achromatisme est obtenu par une nouvelle méthode, et qui ont un champ très-étendu.

On peut enlever les oculaires C, ainsi que les tubes A et B; on a transformé alors le microscope composé en microscope simple, et les objectifs E servent, comme une loupe, à l'observation et l'anatomie des grands objets microscopiques.

APERÇU THÉORIQUE SUR LA CAUSE DE LA MALADIE DÉSIGNÉE SOUS LE NOM DE DIABÈTE OU DE GLUCOSURIE;

PAR M. L. MIALHE.

En m'occupant dernièrement de la recherche du glucose, dans un cas de diabète douteux, j'ai été amené à constater que, contrairement à l'opinion générale des chimistes, le sucre de raisin ou de diabète n'a aucune action réductive sur l'oxyde de cuivre, soit à froid, soit à chaud; qu'il n'acquiert cette propriété qu'après avoir été chimiquement influencé par une substance alcaline, libre, ou carbonatée; et, chose remarquable, ce simple fait, outre qu'il m'a permis d'expliquer les insuccès analytiques que la méthode de Frommherz a fait éprouver à plus d'un praticien, m'a, de plus, donné la clef de la cause évidente, palpable, de la maladie spécialement caractérisée par la présence constante du sucre dans les urines, c'est-à-dire dans la maladie diabétique.

Une vérité pour moi, de jour en jour plus évidente, c'est que toutes les affections morbides auxquelles les êtres organisés sont

sujets, ont pour cause une perturbation chimique quelconque, une réaction chimique anormale ; et, si je ne m'abuse, les vues nouvelles, sur la cause du diabète, que je vais mettre au jour, sont bien propres à me consolider dans mes idées.

Il résulte de mes recherches que toutes les substances alimentaires hydrocarbonées, telles que le sucre de raisin, la gomme d'amidon ou dextrine, etc., ne peuvent éprouver le phénomène de l'assimilation qu'après avoir été transformées par les alcalis du sang en de nouveaux produits, au nombre desquels figure un corps doué d'un pouvoir désoxygénant très-énergique, et tel qu'il réduit aisément le peroxyde de plomb en protoxyde, les sels de peroxyde de fer en sels de protoxyde, les sels de bioxyde de cuivre en sels de protoxyde, etc.

N'est-il pas permis de penser que ce composé doit jouer un rôle quelconque durant l'accomplissement des mutations organiques incessantes dont l'ensemble constitue le mystérieux phénomène de la vie? qu'il doit servir en quelque sorte de contre-partie à la respiration, ou, pour mieux dire, à l'oxygénation respiratoire? Il ne saurait en être autrement! Ainsi se trouve confirmée, du moins en partie, par l'expérience, l'opinion émise par M. Dumas sur le rôle physiologique que les matières sucrées sont appelées à remplir.

De ce qui précède découle une conséquence forcée, c'est que les sujets chez qui la décomposition chimique précitée a lieu, lors de l'ingestion des matières sucrées ou amylacées dans l'économie, ne sauraient avoir du sucre dans leurs excrétions rénales. Or, c'est là l'état normal de l'homme ; tandis que chez le diabétique cette importante décomposition ne saurait avoir lieu, et voici pourquoi :

Les individus affectés de diabète ne suent pas, et comme toutes les sécrétions cutanées sont acides, il s'ensuit que lorsque ces sécrétions sont supprimées, la présence dans le sang des alcalis libres ou simplement carbonatés devient impossible, et par suite la réaction chimique, cause première de l'assimilation du sucre, devient impossible aussi ; ce qui fait que le sucre sort de l'économie avec toutes ses propriétés premières.

La maladie diabétique tient donc à un vice d'assimilation ou de nutrition ; le sucre, loin de pouvoir servir à l'accomplissement des mutations organiques, agit comme un corps étranger dont l'économie tend sans cesse à se débarrasser. Ainsi le fait chimique de la saccharification outrée des matières amylacées, dans le cas de diabète, sur lequel on a tant disserté dans ces derniers temps, n'est qu'un phénomène insignifiant qui n'explique aucunement l'espèce d'intoxication passive que les matières sucrées font éprouver aux personnes chez qui la composition normale du sang est changée, c'est-à-dire chez les diabétiques.

Dans un prochain Mémoire, je démontrerai par des arguments de raison et de fait la vérité des assertions théoriques que je viens de mettre au jour, et j'insisterai d'une manière toute spéciale sur le rôle physiologique des matières sucrées. Qu'il me soit permis, en attendant, de faire observer ici que le régime purement animal, usité comme agent curatif de l'affection diabétique, ne remplit pas ce but, qu'il ne constitue qu'un traitement purement palliatif, et que ce n'est que par l'emploi simultané des sudorifiques et des préparations alcalines bien entendues qu'il est permis d'espérer pouvoir arriver à maîtriser la cause première du mal.

C'est un point de vue que je soumets provisoirement à la méditation des thérapeutistes!...

Lettre de M. MATTEUCCI à l'occasion d'un Mémoire sur la décomposition électro-chimique des corps, par M. *Ed. Becquerel* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XI).

Dans la première partie d'un Mémoire de M. Ed. Becquerel, qui vient de paraître dans le cahier de juin 1844 des *Annales de Chimie et de Physique*, on lit que les recherches expérimentales de MM. Faraday et Matteucci *n'ont conduit à aucune loi simple, qu'elles étaient trop incomplètes pour pouvoir donner des résultats sur lesquels l'électro-chimie pût compter*. Il est juste de passer en revue ces recherches et d'en comparer les résultats à ceux auxquels M. Becquerel est parvenu, pour voir ce qu'il y a de vrai dans le jugement donné par ce dernier.

La nécessité d'agir sur des composés anhydres et fondus a été sentie par tous les physiciens qui ont fait des expériences sur ce sujet. Dans les Mémoires de M. Faraday (*Philosophical Transactions*, 1834, p. 103 à 115), ce célèbre physicien a opéré sur les chlorures d'étain, de plomb, d'argent, d'iodure de plomb, anhydres et fondus, et non pas sur des solutions métalliques dissoutes dans l'eau. C'est en agissant sur ces combinaisons qu'il est parvenu à la loi très-simple qu'il a appelée : *de l'action définie du courant électrique*.

Dans mon premier Mémoire d'électro-chimie, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, janvier 1835, j'étais parvenu aux mêmes résultats sur différentes solutions salines. Dans tous mes Mémoires suivants, insérés dans la *Bibliothèque universelle*, j'ai vérifié les résultats de M. Faraday, en opérant sur les chlorures et iodures de plomb, argent, étain, anhydres et fondus.

Ensuite j'ai opéré successivement sur les sels anhydres et fondus, acétate de plomb, nitrate d'argent, et ensuite dissous dans l'eau; et, ayant trouvé les mêmes résultats, je suis parvenu à démontrer le premier que les sels dissous dans l'eau sont décomposés directement et qu'ils ne donnent pas des produits secondaires. Quant à la décomposition électro-chimique des sels, mes recherches (voy. *Annales de Chimie et de Physique* et *Bibliothèque universelle*) ont prouvé que pour 1 équivalent d'électricité ou d'eau décomposée, il y a 1 équivalent d'acide et d'oxygène au pôle +, et 1 équivalent de métal ou d'oxyde au pôle —. M. Daniell a démontré cette même loi par une voie différente de celle que j'avais suivie. Il reste donc bien prouvé, par les recherches de M. Faraday, par les miennes et par celles de M. Daniell, que le courant électrique qui décompose 1 équivalent d'eau décompose dans le même temps 1 équivalent de protochlorure, protoiodure, etc., et 1 équivalent d'un sel quelconque, formé de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de base.

Cette loi, à laquelle on est parvenu en opérant sur des composés anhydres et fondus, est la même à laquelle M. E. Becquerel est parvenu en opérant sur ces composés dissous dans l'eau (*voir* son Mémoire, p. 176). Quant à la loi de la décomposition simultanée des deux ou d'un plus grand nombre de composés, on n'a qu'à lire mon Mémoire inséré dans la *Bibliothèque universelle*, n° 39, mars 1839, pour voir que je suis parvenu à la même loi qu'a trouvée en 1844 M. E. Becquerel, p. 178 et 179 de son Mémoire.

Quant à la différence que M. Becquerel trouve entre ses résultats et les miens, sur la décomposition électro-chimique du beurre d'antimoine, je dois dire que j'ai, en doutant de mes nombres, répété plusieurs fois l'expérience, et j'ai tout dernièrement trouvé de nouveau pour $9^{c.c.},45$ de mélange gazeux dans le voltaïmètre, $13^{mg.},5$ d'antimoine. Je suis parvenu quelquefois à un nombre plus grand; mais je dois faire observer que si l'on regarde à la loupe l'antimoine obtenu, on y verra presque toujours des *globules de mercure* qui sont pris au bichlorure de mercure qui se sublime dans la préparation du beurre d'antimoine. C'est donc un sujet qui demande encore de nouvelles expériences; car avec des quantités si petites des produits de la décomposition électro-chimique, on ne peut espérer d'arriver aux lois de ces phénomènes. Je n'ai plus qu'une observation à faire sur le Mémoire de M. E. Becquerel, qui est relative à l'usage qu'il a fait du bichlorure d'étain $St\,Ch^4$ pour ses recherches. Ce corps ne conduit pas le courant étant anyhdre, et il en faut dire autant du perchlorure d'antimoine $An\,Cl^5$: il est très-probable qu'il en serait de même du perchlorure de fer $Fe\,Cl^5$. Ces composés dissous dans l'eau ne peuvent non plus conduire le courant, et ce qu'on obtient par leurs solu-

tions dans l'eau est dû évidemment à des actions secondaires de l'eau, des acides ajoutés, ou à des produits de ces corps qui se décomposent.

Il résulte donc de ces observations, que la lecture du travail de M. Becquerel m'a prouvé, avec plaisir, que ce jeune physicien avait confirmé et généralisé les conclusions auxquelles j'étais déjà parvenu, tout en y ajoutant de noveaux faits assez curieux et dignes d'être suivis.

Réponse de M. Jacquelain *aux observations faites par* M. Persoz *à l'occasion d'un travail sur l'arsenic.* (*Annales de Chimie et de Physique,* t. X.)

Le langage le plus inoffensif peut préparer un accueil fâcheux si les dispositions d'esprit de la personne qui se fait juge intéressé de vos expressions l'y ont préparée. C'est ce qui m'est arrivé avec M. Persoz. Ma pensée et ma plume n'en seront pas moins toujours calmes et sincères.

Si je m'étais écarté de cette ligne, je serais prêt à remercier M. Persoz de ses observations; mais il n'en est pas ainsi. J'ai au contraire à rectifier des assertions inexactes ou gratuites, sous le poids desquelles tout me défend de rester.

Je me propose donc de mettre le lecteur en mesure de constater que, dans l'analyse des matières renfermant de l'arsenic, M. Persoz n'avait pas sujet de réclamer pour l'emploi de l'acide sulfureux, et qu'il a entrepris sans motifs sérieux de faire la critique de mon travail.

Tout ce que j'ai avancé dans mon Mémoire sur l'arsenic ayant été démontré, je puis le maintenir sans modifications.

J'arrive donc à la série de reproches que mon travail sur l'arsenic m'a valu de la part de M. Persoz.

Tome X, 3e série des *Annales,* p. 504, je suis accusé :

1°. D'avoir jeté tacitement de la défaveur sur le travail de M. Persoz concernant l'arsenic;

2°. D'avoir indiqué inexactement la collection des *Annales* où ce travail est inséré;

3°. D'avoir considéré sa Note comme l'annonce d'un travail à venir;

4°. De n'avoir pas formulé ma pensée d'une manière nette et précise.

1°. Si j'avais eu l'intention de jeter de la défaveur sur ce travail,

je l'aurai soumis à une discussion exacte et sévère, ce qui m'était facile.

2°. J'avais cité les *Annales de Chimie*; si je n'ai pas ajouté t. LXXIV, p. 430, c'est une omission involontaire, faite en corrigeant les épreuves. M. Persoz a commis des erreurs bien plus graves dans sa réclamation.

3°. J'étais dans mon droit en considérant la Note de M. Persoz comme l'annonce d'un travail à venir; car en matière d'analyse, la supériorité d'un procédé se démontre la balance à la main; or cet ordre de preuves manque totalement dans ce travail, intitulé: *Note sur l'emploi de deux procédés propres à déceler et isoler l'arsenic dans les matières organiques et inorganiques qui en contiennent.* Je dirai plus, la partie de cette Note concernant les matières inorganiques se réduit à une page d'impression, publiée par M. Persoz dans son Introduction à la chimie moléculaire. Peut-on raisonnablement, dans l'état actuel de la science, traiter en une page la question de déceler et d'isoler l'arsenic dans les matières inorganiques qui en contiennent? Certainement non. Cela est tellement vrai, qu'il serait très-difficile, avec les notions d'analyse que nous devons à MM. Persoz, Wiggers et Frésenius, ou bien à l'ouvrage de M. Rose, de faire aujourd'hui une bonne analyse d'un mélange de sulfure d'arsenic et d'antimoine.

4°. Page 505; on suppose que j'ignore l'inconvénient de traiter les farines, les pains empoisonnés par le chlore. J'avais si peu l'intention de faire une application de mon procédé à ces matières, que le deuxième paragraphe de mon Mémoire, p. 480, t. IX, 3e série, des *Annales*, commence par ces termes :

« En faisant subir à certaines matières organiques empoisonnées par un produit arsenical une opération préliminaire, on peut, etc. »

Grammaticalement parlant, *certaines* se rapporte nécessairement aux matières organiques mentionnées dans le Mémoire.

Page 506; M. Persoz m'accuse de prédilection pour le chlorure d'or, sans expérience préalable.

Il me blâme de n'avoir pas essayé les oxydants énergiques, tels que le manganate, le bichromate, l'iodate de potasse, l'acide chromique.

De n'avoir ni consulté ni cité le travail de M. Stromeyer.

Page 507; il trouve fâcheux que mes conclusions aient été différentes de celles de M. Stromeyer.

Il cite le travail de M. Vogel comme ayant précédé le mien sur l'analyse d'un zinc du commerce.

Il trouve mauvais que je n'ai point cité l'action réductive de l'acide sulfureux à l'égard de l'acide arsénique.

J'ai fait choix du chlorure d'or, par les motifs énoncés t. IX, 3e série, p. 482, 483, 485 des *Annales de Chimie*. Ces motifs

avaient été déduits de l'expérience; ce n'est donc pas une vue de l'esprit seule qui m'a dirigé. Que M. Persoz préfère les oxydants ci-dessus désignés et qu'il emploie ces combinaisons à la condensation de l'acide sulfureux, il en est libre; mais qu'il me permette de dire que nous avons occasion, plus souvent que lui, de nous en servir à l'École centrale. Enfin, c'est à l'azotate acide de baryte et à l'azotate d'argent, que j'ai comparé l'action réductive du chlorure d'or à l'égard de l'acide sulfureux, et non pas à l'azotate de baryte simplement, comme l'annonce inexactement M. Persoz.

Si j'avais connu le travail de M. Stromeyer, je l'aurais signalé, consulté, tout comme je l'ai fait pour mon premier Mémoire sur quelques combinaisons de bismuth.

Je trouve très-naturel que les conclusions de M. Stromeyer diffèrent des miennes, attendu que nous n'avons pas expérimenté dans les mêmes conditions d'exactitude.

Je passe à d'autres reproches.

De ce que M. Vogel a publié, il y a trente ans, l'analyse des zincs du commerce français, en suivant une marche différente de la mienne, fallait-il m'abstenir de faire l'analyse du zinc que j'ai employé à la détermination de son équivalent? N'est-ce pas une singulière manière d'envisager le développement d'une industrie, que de supposer au zinc de 1810 une composition identique à celle du zinc de 1840?

J'ai de la peine à comprendre que M. Persoz revendique avec tant d'insistance l'emploi de l'acide sulfureux pour réduire l'acide arsénique, car ce procédé n'est pas de lui, mais de M. Vöhler. [*Voir* la note (1) de M. Persoz, p. 439, t. LXXIV, 2e série, des *Annales*].

Après avoir cité la Note par laquelle M. Persoz nous apprend que M. Vöhler a signalé la réduction de l'acide arsénique par l'acide sulfureux comme applicable à l'isolement de l'arsenic dans le cas d'empoisonnement, on a de la peine à trouver la raison qui a fait écrire à M. Persoz, t. LXXIV, p. 439, cette ligne en lettres italiques : procédé au moyen de l'acide sulfureux. Voici du reste la difficulté qui s'élève pour M. Persoz.

Si l'emploi de l'acide sulfureux ne lui appartient pas, pourquoi revendiquer cette idée; pourquoi l'annoncer en lettres italiques, t. LXXIV, p. 435; pourquoi venir soumettre cette idée au jugement des chimistes éclairés, etc..., p. 430?

Si elle est au contraire sa propriété; si le procédé se trouve bon, pourquoi, p. 440, signaler les erreurs auxquelles il peut conduire, et dire: « ce sont principalement les deux inconvénients qui m'ont
» déterminé à substituer à l'acide sulfureux un autre réducteur,
» le chlorure ammonique (sel ammoniac)? »

Du reste, M. Persoz conseille

Une destruction des matières organiques par l'acide azotique

faible; une ébullition des liqueurs étendues; une déflagration dans une capsule de la matière sèche et mélangée avec du nitre = résidu A; une calcination de ce résidu au rouge dans un creuset de platine; une décomposition de ce résidu par l'acide sulfurique pur; un traitement du résidu B par l'acide sulfureux en grand excès, ébullition, puis nouvelle addition d'acide sulfureux, dernière ébullition et concentration; un courant d'acide sulfhydrique dans les liqueurs; un traitement du résidu C par l'acide sulfureux, et l'hydrogène sulfuré comme pour le résidu B.

Que le lecteur juge si ma méthode constitue une copie de la sienne.

Je n'ai pas négligé, ainsi que l'avance inexactement M. Persoz, la précaution de faire bouillir (*voyez* t. IX, 3e série, p. 496, l. 6).

En résumé, je n'ai pas découvert le chlore, le zinc, l'acide sulfurique, le chlorure d'or, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré employé dans mon travail, j'en conviens; mais j'ai imaginé le concours bien ordonné de ces réactifs et le tube laveur, pour atteindre à mon but, c'est-à-dire pour créer une méthode analytique contrôlée par les chiffres et la balance. Pour le dire en passant, l'analyse chimique aurait fait marcher la science d'un pas plus rapide, si l'on avait toujours voulu se donner la peine de vérifier une réaction chimique par des analyses quantitatives. Dans cette voie, les méthodes d'analyse eussent été moins nombreuses, plus sûres, et les prétentions des observateurs moins exagérées.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1844.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	752,41	+14,4		752,22	+17,0		751,82	+18,1		752,07	+16,0		+19,0	+12,5	Couvert..............	N. E.
2	751,75	+17,6		751,72	+20,3		751,22	+21,3		752,42	+15,8		+23,2	+12,0	Beau..................	N. E.
3	754,22	+15,9		754,52	+18,1		754,00	+20,6		754,26	+16,3		+21,2	+12,2	Très-nuageux.........	O. N. O.
4	750,22	+14,6		750,19	+17,8		749,76	+16,9		749,56	+15,2		+19,8	+13,4	Couvert..............	O. S. O.
5	747,51	+17,4		747,03	+16,4		746,38	+17,9		748,14	+14,4		+18,8	+13,1	Pluie continuelle.....	S. S. O.
6	752,17	+16,0		752,49	+17,9		752,11	+19,4		753,55	+16,2		+20,7	+13,1	Très-nuageux.........	O. S. O.
7	754,66	+16,9		754,41	+19,8		753,96	+19,3		754,81	+15,2		+20,0	+13,5	Couvert..............	E. N. E.
8	755,49	+15,4		755,02	+18,3		754,76	+19,0		754,68	+14,6		+20,0	+12,1	Couvert..............	N. O.
9	754,36	+17,5		753,80	+20,1		753,25	+20,9		753,91	+15,6		+21,8	+11,1	Très-nuageux.........	O.
10	755,70	+18,1		755,97	+19,6		756,24	+18,5		757,11	+16,0		+22,9	+14,4	Nuageux..............	O. N. O.
11	757,30	+17,4		757,48	+18,4		757,08	+21,0		757,15	+16,0		+21,9	+13,0	Couvert..............	O. S. O.
12	756,60	+18,0		756,58	+19,4		756,48	+19,1		757,73	+15,4		+21,0	+14,0	Très-nuageux.........	O. fort.
13	757,92	+16,0		757,05	+19,1		756,10	+18,2		752,87	+18,3		+20,0	+11,9	Couvert..............	O. S. O. fort.
14	750,54	+19,0		751,29	+18,0		752,85	+16,2		754,56	+15,8		+19,9	+16,1	Couvert..............	S. O. fort.
15	754,59	+14,3		754,80	+14,4		755,14	+16,6		757,02	+15,3		+17,1	+13,3	Pluie continuelle......	N. E.
16	757,98	+15,1		757,33	+14,1		755,15	+14,2		755,97	+11,4		+15,0	+11,3	Pluie abondante......	S. S. O.
17	757,86	+13,6		757,27	+16,8		756,62	+18,5		754,56	+15,0		+19,2	+11,0	Couvert..............	N. N. E.
18	750,79	+14,8		751,28	+18,1		751,57	+18,9		752,04	+13,8		+19,9	+14,2	Quelques éclaircies...	O. N. O.
19	751,87	+17,1		752,04	+16,8		752,82	+14,4		754,90	+11,8		+19,2	+12,2	Nuageux..............	O. S. O.
20	759,59	+15,8		759,19	+19,0		761,01	+18,7		763,15	+15,4		+20,9	+ 9,7	Beau..................	N. O.
21	765,86	+18,3		765,39	+20,5		764,77	+21,1		763,98	+16,9		+22,5	+10,0	Beau..................	S. E.
22	761,74	+20,8		760,50	+22,6		759,47	+23,5		757,84	+19,2		+24,2	+11,9	Beau..................	E. S. E.
23	755,90	+23,0		755,35	+24,6		754,59	+25,3		754,24	+21,2		+26,5	+15,0	Beau..................	E.
24	755,69	+18,2		755,48	+23,1		755,18	+26,2		755,66	+23,4		+27,1	+16,9	Quelques nuages......	E.
25	755,51	+26,0		754,95	+27,2		754,57	+28,2		754,00	+23,6		+30,7	+17,0	Quelques nuages......	E.
26	757,19	+18,5		757,97	+18,8		758,32	+20,6		760,13	+16,7		+21,2	+15,4	Couvert..............	O. N. O.
27	761,00	+18,2		760,94	+20,7		761.56	+20,7		762,10	+17,9		+22,4	+14,9	Très-nuageux.........	N. O.
28	762,28	+19,1		762,17	+21,6		761,33	+22,6		760,29	+18,8		+23,5	+14,7	Couvert..............	N. E.
29	757,29	+18,3		757,06	+17,3		756,24	+18,8		756,17	+15,2		+20,0	+15,5	Couvert..............	N. O.
30	754,91	+20,1		753,31	+22,3		751,09	+23,9		749,88	+16,5		+25,0	+10,9	Beau..................	S. S. O.
31	751.33	+16,5		752,17	+18,5		752,58	+19,8		754,24	+14,9		+20,0	+14,1	Couvert..............	O. S. O. fort.
1	752,85	+16,4		752,74	+18,5		752,35	+19,2		753,05	+15,5		+20,7	+12,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,50	+16,1		755,43	+17,4		755,48	+17,6		755,99	+14,8		+19,4	+12,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 9,053
3	758,06	+19,7		757,75	+21,6		757,24	+22,8		757,14	+18,6		+23,9	+14,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 7.759
	755,55	+17,5		755,39	+19,2		755,10	+19,9		755,45	+16,5		+21,4	+13,2	... Moyenne du mois......	+ 17°,3

NOTE SUR LES LOIS DU RAYONNEMENT DE LA CHALEUR ;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Nous avons eu l'honneur d'offrir à l'Académie, dans sa séance du 26 août 1844, quelques-uns des résultats d'un travail commencé depuis plus de quinze mois et que nous avons l'intention de lui soumettre aussitôt que les calculs très-longs qui nous restent à faire seront entièrement terminés.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'examiner comment se font les échanges de chaleur entre un corps et une enceinte complétement fermée, maintenue à une température constante, qui peut être inférieure ou supérieure à celle du corps. La question du réchauffement n'a pas encore été étudiée, du moins sous des pressions différentes; celle du refroidissement a déjà été l'objet d'un admirable travail de MM. Dulong et Petit; mais ces illustres physiciens se sont bornés à rechercher ce qui se passe lorsque l'enceinte a un pouvoir émissif et absorbant absolu. Il était important d'examiner les changements apportés aux lois du refroidissement par un changement dans la surface de l'enceinte; ce qui, à notre connaissance, n'a été l'objet d'aucune recherche expérimentale.

Avant de nous occuper de cette dernière question, nous avons dû reprendre le travail de MM. Dulong et Petit; voici quel a été le résultat de très-nombreuses et très-longues expériences.

La perte totale de chaleur d'un corps entouré d'un fluide gazeux, et placé dans une enceinte à température constante, inférieure à la sienne, est due, comme on sait : 1° aux échanges inégaux de chaleur qu'il fait avec l'enceinte; 2° à la chaleur qu'il cède au gaz, soit par rayonnement, soit au

contact. Nous avons reconnu que la quantité de chaleur enlevée par l'air peut toujours être représentée par l'expression complexe indiquée par MM. Dulong et Petit, et que l'air enlève sensiblement la même quantité de chaleur aux corps, quel que soit l'état de leur surface. Du moins, la légère différence que nous avons cru reconnaître dans quelques cas, n'est pas telle que nous osions la regarder comme certaine avant d'avoir soumis la question à un nouvel examen.

La perte de chaleur éprouvée par un corps dans un espace vide est la différence entre la quantité de chaleur qu'il émet et celle qu'il reçoit de l'enceinte. D'après MM. Dulong et Petit, elle dépend : 1° de la température absolue du corps; 2° de la température absolue de l'enceinte; 3° de la grandeur et de la forme du corps; 4° de l'état de sa surface ou de son pouvoir émissif. L'expression de la vitesse de refroidissement dans le vide est affectée d'un coefficient qui varie avec les dimensions du corps et avec son pouvoir émissif. D'après les travaux des illustres physiciens cités, ce coefficient conserve une valeur constante à toute température pour un même état de la surface; d'où résulte la constance relative des pouvoirs émissifs du verre et de l'argent, seules substances sur lesquelles ils aient opéré. Nous croyons, au contraire, que ce rapport demeure bien constant pour le verre et le noir de fumée, mais qu'il varie pour le verre et les surfaces métalliques telles que l'or et l'argent. Ce résultat nous paraît solidement établi par un grand nombre d'expériences. Nous avons observé successivement le refroidissement de deux thermomètres de dimensions et de formes très-diverses, l'un sphérique de 3 centimètres de diamètre, l'autre cylindrique de 7 centimètres de hauteur et de 2 centimètres de diamètre. L'enceinte était un ballon en cuivre de 25 centimètres de diamètre, complétement noirci à l'intérieur.

Plusieurs séries d'expériences avec ces thermomètres nus

et noirçis sous des pressions très-différentes, nous ont permis de déterminer tous les éléments de l'expression qui représente leur refroidissement. La boule de l'un d'eux a été ensuite revêtue d'une feuille d'or, puis la boule de l'un et de l'autre a été couverte d'une feuille d'argent, et dans ces divers états les mêmes séries d'expériences ont été reprises. De tous ces essais il résulte que la valeur du coefficient ci-dessus désigné ne demeure pas constante, qu'elle varie avec la température du corps, et qu'elle devient notablement plus grande à mesure que la température s'abaisse. En admettant cette variation, les vitesses observées se représentent parfaitement par les formules, et le plus souvent la différence entre le calcul et l'expérience ne surpasse pas $\frac{1}{200}$, tandis que, dans l'autre hypothèse, il faudrait admettre des erreurs de $\frac{1}{15}$ sur la valeur de la vitesse observée, ce qui est tout à fait inadmissible.

Malgré tant d'expériences bien concordantes entre elles, nous ne nous sommes pas tenus pour satisfaits. Lorsqu'on observe le refroidissement d'un thermomètre, et qu'on l'assimile à celui d'une masse isolée, on commet une erreur qui peut n'être pas négligeable, car la tige intervient dans le refroidissement total. Lorsque la boule du thermomètre est vitrée et a de grandes dimensions par rapport à la tige, on conçoit que les résultats, sans être identiques, puissent ne pas différer d'une manière sensible. Il n'en est pas ainsi quand la boule est argentée; car le rayonnement de cette boule devenant six à sept fois plus petit pour un même excès de température, la chaleur rayonnée par la tige devient une fraction fort notable de la chaleur totale perdue par rayonnement. C'est, du reste, ce que l'expérience nous a démontré. D'après cela, nous avons cru devoir reprendre nos expériences en opérant avec des thermomètres complétement argentés dans la partie que contient l'enceinte. Nos résultats ont encore été les mêmes, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent se représenter exactement qu'en admettant la variation in-

diquée plus haut. Nous croyons donc que le fait est maintenant rigoureusement établi.

MM. Dulong et Petit n'ayant presque jamais cité les vitesses totales observées sous diverses pressions, nous n'avons pu comparer nos résultats aux leurs. Il faut excepter néanmoins quatre tableaux par lesquels ils établissent que l'effet de l'air est le même sur un thermomètre vitré et sur un thermomètre argenté. En examinant ceux de ces tableaux qui se rapportent aux observations faites avec leur petit thermomètre, et divisant les vitesses de refroidissement dans le vide du thermomètre argenté, par les vitesses du même thermomètre vitré à même température, on trouve des quotients variables qui vont en croissant à mesure que la température s'abaisse. Néanmoins nous ne savons quel fonds nous devons faire sur cette coïncidence : 1° parce que dans ces expériences particulières la vitesse de refroidissement était telle que la précision était bien difficile; 2° parce que nous trouvons là une anomalie dont nous n'avons pu nous rendre compte. D'après MM. Dulong et Petit, le rapport de ces vitesses pour un même thermomètre successivement argenté et vitré est toujours égal à $\frac{1}{5,7}$. Or, d'après les nombres qu'ils citent dans ces tableaux, ce rapport est à peu près double. Si nous osions hasarder une conjecture, nous dirions que dans ce cas le thermomètre étant très-petit, la tige avait une part assez grande dans le rayonnement pour que l'effet produit par elle fût sensiblement égal à celui de la boule quand elle était argentée.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, si l'on prend pour mesure des pouvoirs émissifs relatifs du verre et de l'argent à une température donnée, le rapport des vitesses dans le vide d'un thermomètre vitré, et du même thermomètre complétement argenté, on trouve des quotients qui varient régulièrement de 8 à 5,6 environ, entre 150 et 40 degrés. On trouve des quotients plus faibles lorsque la tige est vitrée, mais les variations sont presque aussi fortes.

Pour les reconnaître avec certitude, il faut de nombreuses séries d'expériences sous diverses pressions. Si l'on se bornait, en effet, à observer le refroidissement dans l'air d'un thermomètre argenté, la partie de la vitesse de refroidissement due à l'air étant à peu près quintuple de celle due au rayonnement, les variations que nous venons de signaler pourraient échapper, et c'est pour ce motif, sans aucun doute, que MM. Dulong et Petit ne les ont pas aperçues, quoiqu'ils aient attaché une grande importance à prouver la constance du rapport que nous croyons variable.

Le fait une fois bien constaté, si l'on cherche à s'en rendre compte au point de vue physique, il est facile de voir qu'une variation du pouvoir émissif avec la température n'est nullement impossible; bien plus, on reconnaît qu'elle se rattache d'une manière très-naturelle aux recherches de M. Melloni sur des sujets très-voisins.

Refroidissement dans une enceinte dont le pouvoir absorbant n'est pas absolu.

Nous connaissions, d'après les recherches précédentes, le pouvoir émissif de l'argent en feuilles; nous savions de plus, par des expériences directes, que le pouvoir émissif de l'argent en poudre est considérablement plus grand; nous avons donc été conduits à recouvrir intérieurement d'une feuille d'argent le ballon qui nous servait d'enceinte; puis nous avons repris toutes les expériences exécutées précédemment dans le même ballon noirci. Comme nous pouvions nous y attendre, la vitesse de refroidissement d'un thermomètre à boule nue est fort diminuée. L'effet de l'air demeure le même, mais les échanges de chaleur entre le thermomètre et l'enceinte sont entièrement différents. En partant des idées généralement admises sur l'absorption et la réflexion régulières ou irrégulières de la chaleur, on arrive sans trop de peine à trouver, par la théorie, que la loi du refroidissement dans le vide doit être de même forme, et cette conséquence se

trouve vérifiée par l'expérience. On trouve, de plus, l'expression du coefficient qui dépend des pouvoirs émissifs, absorbants, etc.; mais ici l'expérience est venue nous prouver que très-probablement on a négligé jusqu'ici, dans la théorie des échanges de la chaleur entre les corps, des éléments qui ne sont nullement négligeables. Ceci nous semble résulter clairement d'un fait qui paraît contraire à toutes les idées reçues, et qui pourtant est établi de la manière la plus nette et la plus décisive.

Lorsque le thermomètre est entièrement revêtu d'une feuille d'argent, il se refroidit dans une enceinte argentée exactement comme dans une enceinte noircie. La perte de chaleur est rigoureusement la même dans le même temps pour un même excès de température, quelle que soit la pression. Voici quelques nombres qui pourront faire juger de l'identité complète des deux refroidissements.

Le thermomètre sphérique, dans une enceinte à 19°,7, a mis à passer du trait 1000 au trait 550, sous la pression 156 millimètre,

Dans le ballon noirci.	Dans le ballon argenté.
40′ 5″	40′ 5″

Sous la pression 76 millimètres, du trait 910 au trait 510,

Dans le ballon noirci.	Dans le ballon argenté.
55′ 45″	55′ 44″

Le trait 1000 correspond à peu près à 120 degrés, le trait 510 à 41°,5.

Le thermomètre cylindrique, dans une enceinte à 14°,7, a mis à passer du trait 850 au trait 660, sous la pression 6 millimètres,

Dans le ballon noirci.	Dans le ballon argenté.
30′ 32″	30′ 30″

Du trait 620 au trait 400, sous la pression $87^{mil.}$,8,

Dans le ballon noirci.	Dans le ballon argenté.
51′ 50″	51′ 50″

Sur ce thermomètre, le trait 850 correspond à peu près à 168 degrés, et le trait 400 à 41 degrés.

Il est inutile de dire que nous avons suivi la marche des thermomètres de trait en trait dans toute l'étendue de l'échelle, et que l'accord se soutient dans toutes les parties. Les observations précédentes nous paraissent importantes pour la théorie de la chaleur rayonnante. En admettant que la chaleur qui a traversé une feuille d'argent n'a éprouvé aucun changement dans sa nature et dans ses propriétés, il nous paraît jusqu'à présent impossible de rendre compte du phénomène observé. En admettant ce changement dans la nature de la chaleur lorsqu'elle traverse des corps athermanes, on est conduit à des conséquences que le temps ne nous a pas encore permis de vérifier.

Réchauffement.

Pour ne pas dépasser certaines bornes dans cette communication, nous nous contenterons de dire quelques mots sur le réchauffement. Nous l'avons observé dans un ballon noirci, maintenu à une température constante par de la vapeur d'eau bouillante. Nos résultats ne sont pas entièrement calculés, mais nous croyons pouvoir dire, d'une manière générale, qu'on peut représenter le réchauffement par l'expression qui fait connaître le refroidissement, pourvu qu'elle soit convenablement interprétée.

MÉMOIRE SUR LE PASSAGE DE QUELQUES MÉDICAMENTS DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE, ET SUR LES MODIFICATIONS QU'ILS Y SUBISSENT;

PAR MM. LAVERAN ET MILLON.

La chimie a fourni à la matière médicale des principes actifs qui permettent d'établir, avec certitude, la nature et la dose des médicaments. Malgré ce nouveau point de dé-

part, si bien fixé pour le plus grand nombre des substances usitées en médecine, on est encore arrêté souvent par l'inconstance des actions thérapeutiques. Il nous a semblé qu'il n'était pas sans intérêt d'observer encore le médicament, après qu'il avait été livré au jeu capricieux des organes, d'en noter les transformations à sa sortie de l'économie, ainsi que les effets physiologiques, et de surprendre de la sorte, si cela se pouvait, quelques relations utiles.

Tel est l'objet des recherches que nous avons l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

Nos observations les plus nombreuses portent sur l'administration du tartrate double de soude et de potasse. Nous en avons suivi deux cent soixante-huit ingestions ; le sulfate de soude a été administré quinze fois, le soufre quatre fois, et la salicine a été prise par dix malades différents.

Dans toutes ces observations, nous avons préparé nous-mêmes les médicaments : leur dosage et leur ingestion ont été soigneusement surveillés. Nous avons tâché aussi d'apporter toute la précision désirable dans l'examen de la maladie, dans la détermination de sa nature et de ses différentes phases.

On verra plus loin quels sont les motifs qui nous ont décidés dans le choix des médicaments mis en expérience. Quant à la recherche des substances administrées à leur sortie de l'économie, elle a porté exclusivement sur les produits de la sécrétion urinaire.

Tartrate double de soude et de potasse.

Ce sel, très-employé au temps de Lémery, sous le nom de *sel de Seignette*, figure encore dans la matière médicale comme purgatif doux. Il a été administré à la dose de 30 à 50 grammes, sans que son usage ait jamais été suivi du moindre inconvénient.

L'emploi de ce sel devait nous fixer sur un point qui a justement éveillé l'attention depuis quelques années. Nous

voulons parler de la conversion des sels organiques de soude ou de potasse en carbonates des mêmes bases. Depuis des observations faites sur les animaux, et dues à M. Wœlher, on considérait la transformation des tartrates, citrates et acétates alcalins en carbonates comme un phénomène constant. La conversion est, au contraire, d'une extrême variabilité : on peut en prendre de suite une idée très-générale par les résultats que nous avons obtenus. Sur deux cent soixante-huit ingestions de tartrate double, cent soixante-quinze ont été suivies d'urines alcalines à différents degrés, quatre-vingt-sept d'urines acides, et six d'urines sensiblement neutres. On peut, en suivant certaines règles, provoquer l'expulsion complète du sel de Seignette par le tube intestinal : le passage du sel par les urines est alors un cas infiniment rare. On peut, au contraire, faire pénétrer le même sel par les voies de l'absorption, et saturer ainsi les urines d'une dose énorme de carbonate alcalin. L'évacuation du tartrate par les selles devient alors l'exception, et encore l'évacuation alvine du tartrate est-elle toujours incomplète.

Si le plus grand nombre des médicaments se trouve soumis à de semblables variations, et il est difficile de croire qu'il en soit autrement, on comprend quel prix doit attacher la médecine à s'éclairer sur les moyens d'y échapper, ou de les faire tourner à son profit.

L'alcalinité communiquée aux urines par le sel de Seignette s'apprécie très-exactement à l'aide de l'acide sulfurique normal employé par M. Gay-Lussac, dans l'essai des soudes et des potasses du commerce. L'urine est recueillie dans des vases propres, et maintenue à une basse température, si l'on opère dans les mois les plus chauds de l'année. On mesure l'urine des vingt-quatre heures, ou bien, séparément, celle de chaque émission, puis on en prend un décilitre que l'on colore en bleu par un peu de teinture de tournesol; on y verse goutte à goutte l'acide sulfurique

normal contenu dans la burette des essais alcalimétriques. Lorsque la teinture est arrivée au rouge stable, qui appartient à l'acide sulfurique, on s'arrête.

Nous renvoyons d'ailleurs, pour plus de détails, à l'instruction même donnée par M. Gay-Lussac.

Il était nécessaire de rechercher si, dans les cas où les urines sont acides ou neutres, la soude et la potasse ne s'échappaient pas néanmoins par les voies urinaires, en combinaison avec l'acide tartrique non décomposé ou tout autre acide organique. Il était possible encore qu'une partie seulement des alcalis existât dans les urines à l'état de carbonate, et qu'une autre partie fût en combinaison avec quelque acide organique.

Pour arriver à cette connaissance, on évapore à siccité un poids convenu d'urine, on calcine, puis on en brûle le charbon au contact de l'air.

Lorsqu'on veut arriver, par cette même opération, à déterminer la quantité de sels contenue dans les urines, on trouve que la combustion complète de la matière charbonneuse, toujours difficile, offre un obstacle particulier, en raison de la présence des carbonates alcalins. Nous nous sommes affranchis des lenteurs de l'opération par un procédé simple. Lorsque la calcination directe est déjà assez avancée, on ajoute, avec précaution, un peu de chlorate de potasse très-fin que l'on fait tomber d'un petit flacon pesé d'avance : le résidu devient blanc en quelques instants. On doit en soustraire ensuite la quantité de chlorure de potassium correspondante à la quantité de chlorate employée.

Dans le cas particulier du sel de Seignette, nous nous sommes principalement attachés à déterminer le titre alcalin des résidus de calcination. Nous avons reconnu, 1° que la quantité de carbonate alcalin ou terreux provenant de la calcination d'un titre d'urine normale saturait de 15 à 25 degrés de la burette alcalimétrique; 2° que cette proportion d'alcali n'était pas augmentée dans les urines qui se trou-

vaient neutres ou acides à la suite de l'administration du tartrate double de soude et de potasse; 3° que les urines rendues alcalines par l'administration du même sel, donnaient des résidus dans lesquels la quantité d'alcali indiquée dans l'urine fraîche n'était augmentée que de 15 à 25 degrés alcalimétriques.

Il était alors constant que le sel de Seignette ne pouvait s'échapper par les urines à l'état de tartrate, et que celui qui prenait cette voie était entièrement converti en carbonate.

Après avoir fixé ces premières bases, nous avons pu, dans le courant de décembre 1843, et de janvier, février, mars et avril 1844, fixer très-exactement l'état acide, neutre ou alcalin, et le degré d'alcalinité de deux cent soixante-huit urines rendues à la suite de l'administration du sel de Seignette; il nous est devenu facile, dans les cas de conversion du tartrate alcalin en carbonate, de rapporter celle-ci à la dose, au mode d'administration, à l'état des organes et aux dispositions individuelles.

Lorsque le sel de Seignette est pris en peu de temps et à haute dose, de 40 à 50 grammes en une seule fois, son effet tend à se concentrer sur les voies digestives. Les vomissements sont très-rares, mais l'ingestion est toujours suivie de plusieurs selles liquides. Ce n'est que d'une manière exceptionnelle que les malades n'éprouvent rien du côté du tube digestif; mais ils rendent alors des urines alcalines.

Prescrit, au contraire, à petite dose, ou bien à dose fractionnée, de sorte que 15, 20, 30 ou 40 grammes ne soient pris qu'en huit ou dix heures, le tartrate produit des effets opposés. Dans ce cas, la purgation est l'exception; l'alcalinité des urines devient l'état habituel : un seul litre d'urine peut saturer jusqu'à deux cent cinquante divisions de la burette alcalimétrique : de sorte qu'en ne tenant compte que du tartrate double de soude et de potasse, on voit qu'à haute dose il est directement expulsé par le mouvement de l'in-

testin, et par les fluides sécrétés à la surface de la membrane muqueuse qui le recouvre, tandis que de petites quantités, bien que leur ingestion soit réitérée, pénètrent l'économie, sont transformées par elle, amenées au dernier terme d'oxydation dans la partie combustible de leurs éléments, et enfin éliminées par les urines à l'état de carbonate alcalin. Dans le premier cas, il y a indigestion; dans le second, assimilation, sécrétion : ici c'est plutôt un médicament; là, un aliment.

Jusque-là toute la différence d'action réside dans la dose : voici maintenant la part des aptitudes individuelles et des états variables de l'organisme.

Les hommes forts, atteints d'indispositions légères, montrent la meilleure aptitude à digérer le tartrate. C'est dans cette catégorie que se rencontrent les cas exceptionnels d'une digestion partielle, malgré l'administration du sel de Seignette, en une seule fois, à haute dose. La faiblesse des sujets établit une disposition inverse, et amène la purgation. On peut même, quoique très-rarement, arriver dans les cas de cette nature à des urines acides, malgré des doses fractionnées. La constipation habituelle, celle même qui dépend d'une maladie appréciable du cerveau ou de la moelle, est une condition favorable à l'absorption. Un malade, atteint d'apoplexie cérébrale, digérait, sans purgation, 40 grammes de tartrate pris en une seule dose : les urines saturaient, par litre, de cent cinquante à cent quatre-vingt-dix divisions de la burette alcalimétrique.

Les individus atteints de dérangement du tube digestif ou de diarrhée ont très-peu de capacité absorbante pour le sel de Seignette, et, dans ce cas, les urines restent presque constamment acides. Il en est de même lorsque la fièvre domine l'état du malade.

Cependant, malgré les conditions les plus défavorables à la combustion du tartrate double, on peut encore le forcer à pénétrer par les voies de l'absorption. On y parvient d'a-

bord en fractionnant de plus en plus la dosc, puis en insistant sur l'emploi du sel : le premier jour, les urines sont acides; le second ou le troisième, l'alcalinité se prononce déjà.

Nous avons rencontré, au milieu des règles simples que nous indiquons, quelques-unes des anomalies que connaissent les médecins et tous les observateurs. Tel a été le cas d'un homme atteint de pneumonie aiguë. Il digéra 30 grammes de sel de Seignette, administrés en une seule fois, et ses urines, très-abondantes, saturèrent jusqu'à cent vingt divisions de la burette alcalimétrique; mais, par une coïncidence très-remarquable, ce malade avait conservé de l'appétit.

Une fois bien fixés sur les moyens de transformer le tartrate double en carbonate alcalin, nous avons cherché quelle pouvait être son utilité thérapeutique.

Il faut le dire, nous avions espéré trouver, à la faveur du passage des carbonates alcalins dans la circulation, un moyen de modifier les maladies dans lesquelles le sang se distingue par une plasticité plus grande et par un excès de fibrine. Aussi nos premières tentatives furent-elles dirigées sur des malades atteints de pneumonie aiguë et de rhumatisme articulaire. Lorsque la résistance que l'absorption éprouve, dans ces différents cas, avait été vaincue, nous analysions le sang par la méthode imaginée par M. Dumas, et rendue vulgaire par les publications de MM. Andral et Gavarret. Mais sur dix saignées, dont l'analyse fut faite, nous avons été forcés de reconnaître que la fibrine ne diminuait pas de quantité, et que le sang se chargeait d'une couenne aussi forte qu'en l'absence du tartrate. Toutefois, chez le plus grand nombre de ces malades, la proportion de l'urée offrait un accroissement notable : ce qui fournissait l'indice d'une combustion plus rapide. Peut-être eût-il fallu, pour agir chimiquement sur la constitution du sang, insister davantage; mais il était devenu évident pour nous que, mal-

gré la formation du carbonate alcalin, les rhumatismes aigus et les pneumonies suivaient leur cours ordinaire. Nous avons mieux aimé rester dans les limites d'une prudence qui pourra paraître excessive, et arrêter nos recherches, en si grave matière, dès qu'elles n'avaient plus pour motif qu'une sorte de curiosité scientifique.

L'accroissement des forces de l'oxydation, rendu très-sensible par la présence de l'urée en excès dans les cas les moins favorables à l'absorption du sel de Seignette, nous a mis sur la voie de tentatives nouvelles. C'est là, nous le pensons, que se trouvera l'application thérapeutique du tartrate double, en se fondant sur les règles que nous avons établies au sujet de sa conversion en carbonate alcalin.

L'accélération des forces oxydantes conduisait à l'emploi du tartrate alcalin dans les cas où il est nécessaire d'activer la nutrition languissante. Son efficacité, en pareil cas, a reçu les confirmations les plus générales. Nous nous bornerons à citer quelques exemples propres à mettre l'action dans toute son évidence.

Un malade, atteint de monomanie hypochondriaque, était fortement débilité, et rendait de trois à quatre litres d'urine par jour. Celles-ci, moins denses que dans l'état normal, laissaient déposer à froid une quantité notable de carbonate de chaux : l'ébullition en séparait une nouvelle quantité de carbonate calcaire, et l'urée n'y existait plus que dans une proportion très-faible. Sous l'influence du tartrate administré suivant la méthode d'absorption, les urines sont revenues à leur quantité normale, à leur densité et à une bonne constitution physiologique. La santé générale du malade reçut un amendement très-remarquable, mais sans que la monomanie disparût.

Un autre malade, atteint d'une albuminerie grave, fut soumis au régime du tartrate : l'albumine disparut des urines, celles-ci furent ramenées à leur proportion normale ; mais la maladie terrible, on le sait, n'en suivit pas moins

son cours, et le malade succomba : comme si l'impuissance médicale devait encore ici éclater au delà des actions qui portent sur les phénomènes secondaires de la vie.

Plusieurs phthisiques, dont la fièvre était modérée, ont absorbé le tartrate double avec facilité, sans aucune fatigue pour les organes. L'ensemble des fonctions s'est amélioré : nous sommes loin de penser qu'il y ait eu là autre chose qu'une amélioration passagère, mais celle-ci a été suffisante pour qu'elle soit devenue un obstacle à notre observation, les malades nous échappant par leur sortie de l'hôpital. Chez quelques-uns de ces phthisiques, l'usage du sel de Seignette a été suivi d'une sédation de la respiration et de la circulation. Dans un cas, le pouls descendit de 90 à 40 pulsations, et fut maintenu à ce chiffre pendant plus de quinze jours.

On comprend quel devait être notre désir de suivre l'action méthodique du tartrate double dans les maladies qui se caractérisent par une sécrétion anormale d'acide urique. C'est le cas le plus ordinaire des gravelles et des calculs urinaires, et l'administration du sel de Seignette semblait y pourvoir admirablement. Il communique, en effet, une activité particulière à la digestion; le carbonate alcalin qui se produit est très-propre à dissoudre l'acide urique, et ce carbonate pénètre à une dose qui peut atteindre 15 et 20 grammes en vingt-quatre heures. Ajoutons que le médicament peut s'absorber en même temps que l'aliment; et comme ce dernier semble la cause la plus directe du mal, le remède se produit aux sources mêmes de l'affection. Ces vues sont enfin confirmées par la pratique vulgaire qui conseille, dans le cas de gravelle et de calcul, l'usage des fruits rouges. Le sel de Seignette présente le principe actif de ces derniers, sous une forme constante, qui peut se doser et s'approprier, en toute circonstance, aux dispositions individuelles.

L'insuffisance de la pratique militaire ne nous a pas per-

mis d'appliquer ces vues, qui se présentent d'elles-mêmes; mais elles ne peuvent manquer de recevoir ailleurs le contrôle de l'expérience.

De l'administration du sulfate de soude, du soufre et de la salicine.

Après avoir étudié les transformations d'un médicament qui se brûlait en partie, et concourait, jusqu'à un certain point, au travail de la nutrition, nous avons été curieux d'observer le passage d'une substance dont tous les éléments, fortement oxydés, ne pouvaient contracter, dans l'économie animale, aucune oxydation nouvelle. Nous avons fait choix du sulfate de soude.

Les urines contiennent normalement de l'acide sulfurique dont la proportion a été déterminée. Huit analyses, qui ont porté sur des urines d'adultes recueillies à différentes heures de la journée, nous conduisent à admettre que cette proportion varie de 2 grammes à 2 $\frac{1}{2}$ grammes par litre, en supposant l'acide sulfurique anhydre SO^3.

Il ne sera pas nécessaire d'entrer dans de longs détails sur les résultats de notre observation. Nous les résumerons en disant que le sulfate de soude suit, dans son passage, les mêmes règles que le sel de Seignette. A dose fractionnée, les individus vigoureux et légèrement indisposés absorbent le sel, et le rejettent en partie par les urines, sans aucune modification. Nous avons fait arriver ainsi jusqu'à 10 et 15 grammes de sulfate de soude dans les urines. Il eût été facile d'accroître encore cette quantité, mais sans profit pour l'observation.

Dans des conditions contraires, lorsque le sujet est affaibli, lorsque la dose est forte et unique, ou bien encore si la fièvre agit, si les voies digestives sont dérangées, les urines ne contiennent que la proportion normale d'acide sulfurique. Il ne se fait pas la moindre introduction de sulfate de soude.

Il est impossible de ne pas remarquer, au sujet de ce sel, que les voies de l'absorption sont parallèles à celles de la combustion.

L'administration du soufre nous a fourni des résultats négatifs. Il ne paraît pas se brûler, ni même pénétrer, en aucune façon, dans l'économie. En employant les moyens analytiques les plus propres à le déceler, quelle que fût sa combinaison, il a été impossible de le découvrir. A la suite de quatre ingestions faites dans une bonne disposition d'absorption, les urines ne contenaient que la proportion normale d'acide sulfurique.

Quant à la salicine, son inertie thérapeutique, déjà plusieurs fois signalée, nous a fait borner son emploi à quelques cas de fièvre intermittente légère. Il était intéressant de savoir si cette substance, qui est entièrement combustible, mais qui renferme une très-forte proportion de carbone, et qui diffère très-notablement des autres principes alimentaires, ne subissait pas quelque transformation particulière. L'expérience, tentée sur dix malades, a toujours donné le même résultat.

Les urines qui suivent l'ingestion de la salicine contiennent toutes de l'hydrure de salycile et de l'acide salycilique. Nous n'avons pu trouver aucun moyen de doser exactement ces deux principes, et d'en mettre ainsi la quantité en rapport avec celle de la salicine administrée. Mais la réaction caractéristique que fournissent l'hydrure de salycile et l'acide salycilique, avec les persels de fer, se produit invariablement. La coloration violette est des plus intenses. Elle se retrouve dans les produits de la distillation de l'urine, dans l'extrait alcoolique et dans l'extrait éthéré; on parvient même, sans trop de peine, à retirer de l'urine des cristaux d'acide salycilique.

Un fait de cette nature indique la variété des principes chimiques qu'un examen soigneux peut faire découvrir dans les urines; mais il est, en outre, remarquable de voir

les forces oxydantes de l'économie s'exercer sur la salicine, et conduire les éléments organiques contenus dans cette substance, à des produits identiques avec ceux du laboratoire. Nos organes opèrent, dans leur action comburante, comme un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique, ou bien, si l'on veut, comme la potasse en fusion, c'est-à-dire comme les agents d'oxydation les plus énergiques. Ce n'est sans doute qu'un cas très-restreint du grand phénomène de combustion qui accompagne partout les phénomènes de la vie animale; mais dans le fait simple de la transformation de la salicine, dans la réaction saillante qui la décèle, la démonstration principale nous semble encore gagner quelque chose.

SUR LES PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DU BUTYRATE DE CHAUX;

PAR M. G. CHANCEL.

(Extrait.)

M. Chevreul est le premier chimiste qui ait soumis le butyrate de chaux à la distillation sèche : il a signalé, entre autres produits, la formation d'une huile volatile, aromatique, présentant une odeur analogue à l'huile essentielle des labiées. Mais, vu les faibles quantités de butyrate que la saponification du beurre permettait d'obtenir, cette huile n'a été le sujet d'aucune recherche.

Cependant M. Lœwig a émis une opinion relativement à la nature du produit qui se forme dans ces circonstances; d'après ce chimiste, la formule de l'acide butyrique anhydre serait égale à $C^7 H^6 O^3$; par la distillation des butyrates il se formerait la *butyrone*, qui aurait pour composition $C^6 H^6 O$. Cette formule de l'acide butyrique s'écarte d'abord de celle donnée par M. Chevreul, et elle devient tout à fait inadmissible depuis les dernières recher-

ches de MM. Pelouze et Gélis. On verra, d'un autre côté, que la distillation d'un butyrate ne fournit, dans aucun cas, une substance dont la composition puisse être représentée par la formule $C^6 H^6 O$.

MM. Pelouze et Gélis ayant mis à ma disposition une grande quantité de butyrate de chaux, j'ai entrepris l'étude des produits que fournit la distillation de ce composé; c'est la première partie de ces recherches que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

Le butyrate de chaux, soumis à l'action de la chaleur, offre un des exemples les plus simples des décompositions de ce genre. Si l'on chauffe avec précaution une petite quantité de ce sel pur et anhydre, il ne tarde pas à se décomposer en acide carbonique qui reste uni à la chaux, et en une huile volatile qui passe à la distillation; cette huile n'est autre chose que de la *butyrone* presque pure ou à peine colorée; le résidu consiste en carbonate de chaux pur et parfaitement blanc. En ayant soin de ne pas dépasser la température nécessaire à la formation de la butyrone, et en n'opérant que sur quelques grammes de matière, on n'obtient pas la moindre trace de dépôt charbonneux.

Le plus fréquemment il ne se dégage pas de gaz, à moins que l'on n'élève trop la température; dans ce cas, la quantité de produits gazeux s'élève ordinairement à 3 ou 4 pour 100 du poids du butyrate: la majeure partie est formée d'hydrogène bicarboné absorbable par l'acide sulfurique.

Dans aucun cas, et c'est là un fait digne de remarque, il ne se dégage pas de traces d'eau, si l'opération est faite sur du butyrate anhydre, et cependant la distillation des matières organiques, comme on le sait, entraîne presque toujours la formation d'une certaine quantité d'eau aux dépens des éléments de la matière organique elle-même.

Cependant, en distillant des quantités un peu considérables de matière, l'opération est loin d'être aussi simple; dans ce cas, je n'ai pu éviter le dépôt d'une certaine pro-

portion de charbon, et les produits liquides obtenus étaient toujours colorés assez fortement : ce qu'il faut attribuer probablement à la décomposition ultérieure d'une partie de la butyrone formée, par suite de la répartition inégale de la chaleur dans la masse. Aussi se forme-t-il, dans ce cas, un mélange de plusieurs substances liquides dans lesquelles, toutefois, la butyrone est le produit dominant.

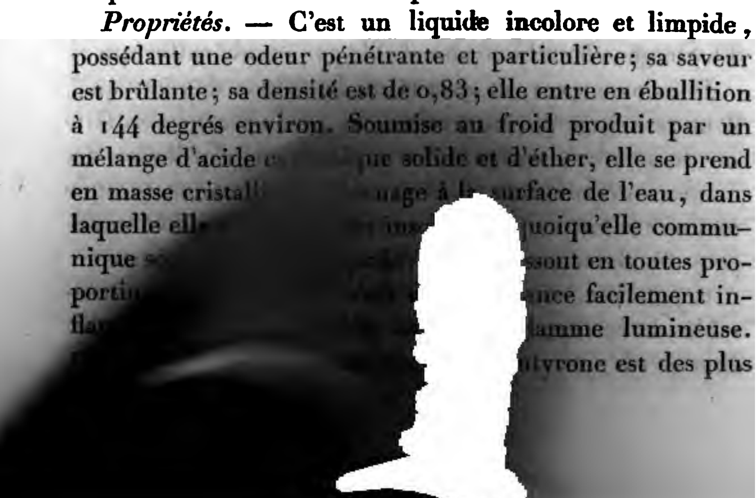
Dans plusieurs distillations, 100 parties de butyrate de chaux anhydre ont donné de 42 à 43 parties de butyrone brute.

Butyrone.

Lorsqu'on soumet à la distillation le liquide brut obtenu comme il vient d'être dit, le point d'ébullition, d'abord au-dessous de 100 degrés, monte assez rapidement vers 140; on recueille à part le liquide, qui passe entre 140 et 145 degrés, et qui n'est autre chose que de la butyrone; les portions recueillies avant et après sont un mélange de butyrone et de deux substances particulières, l'une distillant au-dessous de 100 degrés, l'autre au-dessus de 160, et sur lesquelles je me propose de revenir lorsque j'aurai pu me les procurer en quantité suffisante.

La butyrone recueillie entre 140 et 145 degrés présente un point d'ébullition constant; distillée une dernière fois, on peut la considérer comme pure.

Propriétés. — C'est un liquide incolore et limpide,



possédant une odeur pénétrante et particulière; sa saveur est brûlante; sa densité est de 0,83; elle entre en ébullition à 144 degrés environ. Soumise au froid produit par un mélange d'acide c[illegible]ue solide et d'éther, elle se prend en masse cristal[illegible]age à la surface de l'eau, dans laquelle ell[illegible]quoiqu'elle communique [illegible]sout en toutes proporti[illegible]nce facilement infla[illegible]amme lumineuse. [illegible]tyrone est des plus

vives; elle s'enflamme immédiatement au contact de cet acide; exposée à l'air, elle ne se colore pas, quoiqu'elle absorbe à la longue une quantité d'oxygène assez notable.

Composition. — Plusieurs analyses de cette substance, faites sur des produits provenant de différentes préparations, ont toujours donné des résultats concordants, et qui conduisent à la formule

$$C^7 H^7 O.$$

La densité de vapeur vient d'ailleurs confirmer cette formule. L'expérience a donné le nombre 4,0, sensiblement voisin du nombre théorique 3,96. La formule $C^7 H^7 O$ représente donc 2 volumes de vapeur de butyrone.

Cette composition explique suffisamment la formation de cette substance ; le butyrate de chaux, soumis à la distillation, se décompose en acide carbonique, qui reste uni à la base, et en butyrone qui passe à la distillation, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{Ca\,O, C^8 H^7 O^3}_{\text{Butyrate de chaux.}} = \underbrace{Ca\,O, CO^2}_{\text{Carbonate de chaux.}} + \underbrace{C^7 H^7 O}_{\text{Butyrone.}}$$

Ainsi, la distillation sèche du butyrate de chaux n'est pas moins nette que celle de l'acétate de la même base; la décomposition s'opère avec facilité, et la quantité de butyrone que l'on obtient en se plaçant dans des circonstances convenables, se confond sensiblement avec celle qu'exige la théorie.

L'acide nitrique agit d'une manière assez nette sur le butyrone. Lorsqu'on fait un mélange de volumes égaux d'acide nitrique de concentration ordinaire et de butyrone, celle-ci se rassemble à la partie supérieure en se colorant fortement en rouge. Si l'on chauffe très-modérément le matras renfermant le mélange, il se détermine, après quelques minutes et d'une manière brusque, une action des plus vives; des vapeurs rutilantes se dégagent par torrents, et pourraient projeter le liquide hors de l'appareil s'il n'était soustrait im-

médiatement à l'action de la chaleur. L'appareil doit avoir une disposition telle, que les vapeurs rutilantes puissent traverser un vase contenant de l'eau; il se rassemble, à la surface de celle-ci, un liquide volatil d'une odeur éthérée assez agréable, et qui a quelque analogie avec celle de l'éther butyrique. Lorsque les vapeurs rutilantes ont cessé de se dégager, on verse le liquide contenu dans le matras dans une assez grande quantité d'eau; on sépare, par ce moyen, un acide azoté qui se rassemble au fond de l'eau sous forme d'un liquide huileux, et que l'on purifie par des lavages réitérés. Cet acide et le liquide éthéré ci-dessus mentionné sont les deux seules substances qui se forment aux dépens des éléments de la butyrone; dans cette réaction il ne se dégage que des traces d'acide carbonique.

Acide butyronitrique.

Propriétés. — C'est un liquide huileux, fortement coloré en jaune, qui ne se congèle pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther; il possède une odeur aromatique et une saveur sucrée très-prononcée. Il se laisse enflammer facilement, et brûle avec une flamme rougeâtre; il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool en toutes proportions. Sa densité est plus considérable que celle de l'eau.

Les propriétés que je viens de signaler sont communes à l'acide butyronitrique provenant directement de l'action de l'acide nitrique sur la butyrone, et à celui retiré du sel de potasse.

Cet acide se combine facilement avec les bases, et donne des sels cristallisables.

De la comparaison d'un grand nombre d'analyses faites sur l'acide libre et sur celui combiné avec les bases, il résulte que l'acide butyronitrique est un acide bibasique renfermant, à l'état libre, 2 équivalents d'eau, susceptibles d'être remplacés, en totalité ou en partie, par les bases.

Voici les formules rationnelles qui expriment la composition de l'acide butyronitrique et de quelques butyronitrates :

Acide libre	$C^7 H^6 O, Az O^4 + 2 HO$
Sel de potasse	$C^7 H^6 O, Az O^4 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \right.$
Sel neutre d'argent.	$C^7 H^6 O, Az O^4 + 2 AgO$
Sel acide d'argent..	$C^7 H^6 O, Az O^4 + \left\{ \begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix} \right.$
Sel de plomb......	$C^7 H^8 O, Az O^4 + 2 PbO.$

Par l'inspection de ces formules, on voit que 1 équivalent d'hydrogène a été éliminé dans la butyrone, et remplacé par 1 équivalent d'acide hyponitrique; cas du reste analogue à ceux que présentent beaucoup de substances organiques sous l'influence de l'acide nitrique.

Butyronitrates.

En mêlant une dissolution alcoolique de potasse avec de l'acide butyronitrique, la liqueur commence par se colorer légèrement; on voit apparaître ensuite une multitude de cristaux qui finissent par se prendre en masse : on recueille ces cristaux, et on les purifie par des lavages à l'alcool.

Obtenu de cette manière, le butyronitrate de potasse se présente sous la forme de petites lames d'un beau jaune dont l'aspect rappelle celui de l'iodoforme. A une température voisine de 100 degrés il s'enflamme avec une sorte d'explosion : cette propriété est commune à tous les butyronitrates que j'ai examinés.

Ce sel de potasse est à peu près insoluble dans l'alcool; il se dissout dans environ vingt fois son poids d'eau. Sa dissolution aqueuse précipite en jaune les sels d'argent et de plomb, et en vert sale les sels de cuivre.

Lorsqu'on traite une dissolution de butyronitrate de potasse par le nitrate d'argent, il se forme un précipité du butyronitrate d'argent à 2 équivalents de base; ce sel, d'abord jaune, se colore rapidement en violet. Il est soluble

dans une grande quantité d'eau, et cristallise par l'évaporation spontanée de la liqueur.

La dissolution aqueuse de ce sel présente, à la température de l'ébullition, une réaction assez remarquable; 1 équivalent de base est précipité et remplacé par 1 équivalent d'eau, en sorte que la liqueur filtrée laisse cristalliser un sel qui a une composition analogue au sel de potasse.

Chloro-butyrène.

Distillée avec du perchlorure de phosphore, la butyrone est immédiatement attaquée; il se forme de l'acide phosphorique, accompagné d'un dégagement d'acide chlorhydrique; le liquide qui passe à la distillation possède une odeur caractéristique, et renferme des quantités notables de chlore. Mais, pour obtenir un produit défini, on est obligé de redistiller ce liquide un assez grand nombre de fois avec du perchlorure de phosphore, car l'action n'a lieu qu'avec difficulté sur les dernières traces de butyrone.

On purifie, du reste, cette substance à la manière des éthers composés.

Propriétés. — C'est un liquide incolore et limpide, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool; il possède une odeur particulière et pénétrante; il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert : il entre en ébullition à 116 degrés.

Sa dissolution alcoolique n'est pas troublée par le nitrate d'argent; mais si, après l'avoir enflammée, on ajoute ce réactif au résidu de combustion, des quantités notables de chlore se trouvent décelées par un précipité abondant de chlorure d'argent.

Composition. — Son analyse conduit à la formule

$$C^{14} H^{13} Cl$$

qui représente 4 volumes de vapeur.

Néanmoins l'expérience donne un peu plus de carbone et moins de chlore que n'en exige cette formule ; ce qu'il faut probablement attribuer à la présence d'une faible quantité de butyrone non attaquée.

L'étude des diverses réactions de la butyrone et des nouveaux composés qui peuvent en résulter, sera l'objet de nouvelles recherches que j'espère pouvoir entreprendre prochainement, et qui seront le complément de ce premier Mémoire.

Je ne terminerai pas sans rendre hommage à M. Pelouze pour le bienveillant appui qu'il a daigné m'accorder dans le cours de ces recherches ; qu'il me soit permis de lui adresser publiquement l'expression de ma profonde reconnaissance.

EXPÉRIENCES SUR L'ALIMENTATION DES VACHES AVEC DES BETTERAVES ET DES POMMES DE TERRE ;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans ces derniers temps, M. Playfair a publié quelques observations qui sont de nature à faire supposer que la matière butyreuse du lait peut avoir pour origine, tout aussi bien le sucre et l'amidon que les substances analogues aux corps gras qui font généralement partie des fourrages. Au premier aperçu, ces observations semblent concluantes. Malheureusement M. Playfair, pressé sans doute d'arriver à une conclusion, a exécuté ses recherches avec une telle activité, qu'en *quatre jours* il a essayé successivement l'influence de *quatre régimes distincts* sur la lactation ; et, dans son empressement, l'auteur s'est contenté d'analyser le lait en négligeant la détermination des principes solubles dans l'éther qui existaient dans les aliments consommés. C'est ainsi que M. Playfair admet, dans le foin, 1,50 pour 100

me suis décidé à nourrir deux vaches uniquement avec des betteraves et des pommes de terre.

Les deux pièces mises en expérience se trouvaient dans des conditions assez semblables. Galatée, âgée de sept ans (n° 5 de l'étable), avait fait son veau quatre-vingt-seize jours avant le commencement des observations. Waldeburge (n° 8) avait vêlé depuis quarante jours; on venait de lui retirer son veau. Ces deux vaches étaient au régime de l'étable, qui se composait, par tête et par vingt-quatre heures, de

Foin....................	12 kilogrammes.
Pommes de terre........	8,5
Betteraves...............	12
Tourteau de colza........	1
Paille hachée à discrétion.	

Avec ce régime, la moyenne du lait rendu par chacune de ces vaches a été de 8 à 9 litres.

Comme il importait que les vaches ne prissent aucune autre nourriture que celle sur laquelle il s'agissait d'expérimenter, on les priva de litière, et afin qu'elles ne souffrissent point de cette privation, on établit dans leurs stalles une estrade en planches sur laquelle elles reposaient commodément.

Je donnerai maintenant les détails des observations.

Expérience I. — *Nourriture aux betteraves.*

Jours d'observations.	Vache N° 5. En vingt-quatre heures. Betterave consommée.			Composition du lait.
	Betterave consommée.	Lait rendu.	Poids de la vache.	
	kil.	litres.	kil.	
1er jour..	70,0	7,0	"	
2e jour..	70,0	8,0	579	
3e jour..	70,0	6,0	"	Caséum..... 3,67
4e jour..	70,0	6,0	"	Sucre de lait. 3,39
5e jour..	47,5	6,0	"	Beurre...... 4,56
6e jour..	70,0	5,0	"	Chlorur. alc. 0,43
7e jour..	62,5	6,0	559	Phosphate de chaux et de magnésie. 0,22
8e jour..	60,0	6,0	"	Eau....... 87,73
9e jour..	70,0	6,5	"	100,00
10e jour..	65,0	6,5	"	(Caséum à phosphate : 12,27)
11e jour..	70,0	6,0	"	
12e jour..	50,0	6,0	"	
13e jour..	15,0	5,0	"	
14e jour..	55,0	4,5	"	
15e jour..	70,0	5,0	542	
16e jour..	70,0	4,5	536	
17e jour..	70,0	5,0	524	
Somme..	1055,0	99,0		

Jours d'observations.	Vache N° 8. En vingt-quatre heures.			Composition du lait.
	Betterave consommée.	Lait rendu.	Poids de la vache.	
	kil.	kil.	kil.	
1er jour..	70	6,5	"	
2e jour..	70	5,0	582	
3e jour..	70	8,5	"	Caséum 3,81
4e jour..	70	7,0	"	Sucre de lait. 3,74
5e jour..	48	7,0	"	Beurre 3,42
6e jour..	70	6,0	"	Chlor. alcal.. 0,54
7e jour..	63	7,0	559	Phosphates... 0,26
8e jour..	60	7,0	"	Eau......... 88,23
9e jour..	55	6,0	"	100,00
10e jour..	65	5,5	"	(Caséum à phosphates : 11,77)
11e jour..	65	6,5	"	
12e jour..	70	6,0	"	
13e jour..	70	5,0	"	
14e jour..	70	4,5	"	
15e jour..	70	5,5	545	
16e jour..	70	6,0	540	
17e jour..	70	5,0	535	
Somme..	1126	104,0		

Les excréments solides des deux vaches, recueillis dans les dix-sept jours, ont pesé 261 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve y ont indiqué 15,9 pour 100 de matière sèche = excréments secs, $41^{kil},5$. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3,5 pour 100 de principes gras d'un vert pâle, très-fusible. J'admets dans la betterave, d'après des analyses antérieures :

Matières grasses. 0,001 Azote. 0,0021 Acide phosphorique. 0,00046

Résumé de l'expérience faite avec la betterave.

		Matières grasses.	Caséum, Albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait...	209,0	8,31	7,82
Excréments secs................	41,5	1,45	Indéterm.
Matières grasses dans les produits.		9,76	
Betteraves consommées...	2,181	2,18	28,63
Mat. grasses en excès dans les prod.		7,58	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencem..	579	582	
Poids des vaches à la fin........	534	540	
Perte en dix-sept jours...........	45	42	
Perte par jour..................	2,64	2,47	

On voit qu'au bout des dix-sept jours d'observations, le poids vivant des deux vaches n'était plus que de 1074 kilogrammes. Comme au commencement de l'expérience, ce poids était de 1 161 kilogrammes ; les vaches ont perdu 7,50 pour 100 de leur poids initial.

Après cette observation, les deux vaches se trouvaient en si mauvaise condition, que l'on jugea prudent de les remettre au regain de foin de prairie. Après les avoir lestées avec ce fourrage pendant quatre jours, on les soumit à l'expérience suivante :

Expérience II. — *Nourriture au regain de foin.*

JOURS d'observations.	VACHE N° 5. EN VINGT-QUATRE HEURES. Regain consommé.	Lait rendu.	Poids de la vache.	COMPOSITION DU LAIT.			JOURS d'observations.	VACHE N° 8. EN VINGT-QUATRE HEURES. Regain consommé.	Lait rendu.	Poids de la vache.	COMPOSITION DU LAIT.		
	kil.	litres.	kil.					kil.	litres.	kil.			
1er jour.	14,0	4,0	545				1er jour.	17,0	5,0	549			
2e jour..	18,0	4,0	554	Caséum	3,63		2e jour..	14,0	6,0	567	Caséum	3,56	
3e jour..	15,0	4,0	557	Sucre de lait ...	3,46		3e jour..	16,0	6,0	571	Sucre de lait...	3,94	
4e jour..	14,0	4,5	"	Beurre	5,92	13,73	4e jour..	15,5	6,5	"	Beurre	4,39	12,61
5e jour..	15,0	4,0	"	Chlorur. alcalins	0,45		5e jour..	17,5	6,0	"	Chlorures alcal.	0,52	
6e jour..	17,5	4,0	"	Phosphates	0,27		6e jour..	17,5	6,0	"	Phosphates	0,20	
7e jour .	14,5	4,5	"	Eau...........	86,26		7e jour..	15,0	5,5	"	Eau..........	87,39	
8e jour..	15,0	5,0	"		100,00		8e jour..	15,0	6,0	"		100,00	
9e jour..	14,0	4,0	"				9e jour..	15,0	6,0	"			
10e jour..	15,0	5,0	"				10e jour..	16,0	6,0	"			
11e jour..	16,0	5,0	"				11e jour..	17,0	6,0	"			
12e jour..	16,0	4,0	"				12e jour..	16,0	5,0	"			
13e jour..	18,5	5,0	"				13e jour..	17,0	6,0	"			
14e jour..	14,0	4,0	574				14e jour..	13,5	6,0	581			
15e jour..	16,0	4,5	569				15e jour..	17,5	7,0	587			
Somme...	232,5	65,5					Somme ..	239,5	89,0				

Les excréments humides des deux vaches ont pesé 720 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve ont indiqué 21,4 pour 100 de matière sèche = excréments secs, 154 kilogrammes. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3,3 pour 100 de principes gras ayant l'aspect de la cire, et fortement colorés en vert.

Le regain a donné à l'éther 3,5 de matière grasse p. 100; il contenait :

Azote............ 0,012
Acide phosphorique. 0,0034

Résumé de l'expérience faite avec le regain de foin.

		Matières grasses.	Caséum, Albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait...	159,2	8,03	5,72
Excréments secs................	154,0	5,08	Indéterm.
Matières grasses dans les produits.		13,11	
Regain consommé...............	472,0	16,52	35,40
Mat. grasses en excès dans la nourrit.		3,41	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencem.	552,0	562,0	
Poids des vaches à la fin........	572,0	584,0	
Gain en quinze jours............	20	22	
Gain par jour..................	1,33	1,47	

Le poids des deux vaches, qui était de 1 114 kilogrammes au commencement de l'expérience, est arrivé, par quinze jours de régime au regain, à 1 156 kilogrammes; les vaches ont augmenté, par conséquent, de près de 4 pour 100 de leurs poids initial.

Les vaches étant revenues, à peu de chose près, au poids qu'elles avaient lors de la première observation, on les a mises au régime de la pomme de terre.

Expérience III. — *Nourriture aux pommes de terre.*

Jours d'observations.	Vache N° 5. En vingt-quatre heures. Pommes de terre consom.	Lait rendu.	Poids de la vache.	Composition du lait.		
	kil.	litres.	kil.			
1er jour.	40	4,0	545			
2e jour..	49	5,0	559	Caséum	4,37	
3e jour..	49	4,5	536	Sucre de lait....	3,09	
4e jour..	49	4,5	"	Beurre	3,97	12,25
5e jour..	40	4,5	"	Chlorures alcal..	0,55	
6e jour..	49	4,0	"	Phosphates	0,27	
7e jour..	24	4,0	"	Eau...........	87,75	
8e jour..	10	4,0	"			
9e jour..	40	2,0	"		100,00	
10e jour..	34	3,0	"			
11e jour..	38	2,0	"			
12e jour..	37	1,5	510			
13e jour..	49	2,0	523			
14e jour..	36	2,0	524			
Somme...	544	47,0				

Jours d'observations.	Vache N° 8. En vingt-quatre heures. Pommes de terre consom.	Lait rendu.	Poids de la vache.	Composition du lait.		
	kil.	litres.	kil.			
1er jour.	49	7,0	530			
2e jour..	49	7,0	542	Caséum........	3,99	
3e jour..	49	7,0	537	Sucre de lait...	3,99	
4e jour..	49	6,5	"	Beurre	4,63	13,43
5e jour..	25	6,5	"	Chlorures alcal.	0,55	
6e jour..	49	6,0	"	Phosphates	0,27	
7e jour..	24	6,0	"	Eau...........	86,57	
8e jour..	9	4,5	"		100,00	
9e jour..	41	4,0	"			
10e jour..	35	5,0	"			
11e jour..	32	4,5	"			
12e jour..	35	4,5	510			
13e jour..	49	4,0	528			
14e jour..	38	4,0	525			
Somme. .	533	75,6				

Les excréments humides des deux vaches ont pesé 362 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve ont indiqué 23,5 pour 100 de matière sèche = excréments secs, 85 kilogrammes. L'éther a enlevé à cette matière 0,006 d'un principe gras très-fusible.

Plusieurs analyses que j'ai faites sur la pomme de terre, à l'occasion d'un travail sur l'alimentation du porc, travail que je publierai très-prochainement, me portent à admettre, dans le tubercule, 0,002 de matière grasse.

La pomme de terre contient, en outre,

Azote....................................	0,0037
Acide phosphorique constituant des phosphates.	0,00109

Résumé de l'expérience faite avec les pommes de terre.

		Matières grasses.	Caséum, Albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait..	128	5,61	5,30
Excréments secs................	85	0,51	Indéterm.
Matières grasses dans les produits.		6,16	
Pommes de terre consommées.....	1077	2,15	23,88
Mat. grasses en excès dans les prod.		4,01	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencem..	537	536	
Poids des vaches à la fin..........	519	521	
Perte en quatorze jours..........	18	15	
Perte par jour..................	1,29	1,07	

Ainsi, en quatorze jours, le poids initial a diminué de 3 pour 100; c'est une diminution très-forte si l'on considère qu'elle a été supportée par des animaux dont le poids avait déjà considérablement baissé pendant les quelques jours qui

ont précédé la première pesée. En effet, immédiatement après l'alimentation au regain, les vaches pesaient, ensemble, 1 156 kilogrammes ; elles ne pesaient plus que 1 073 kilogrammes après qu'elles eurent été *lestées* avec des pommes de terre. Les vaches avaient éprouvé une perte également forte lorsqu'elles passèrent du régime normal au régime exclusif de la betterave. On peut d'ailleurs juger, par l'ensemble des pesées exécutées dans ces recherches, de l'état d'amaigrissement auquel sont arrivées les deux vaches laitières, par suite de l'alimentation aux racines et aux tubercules, et malgré le régime réparateur du regain qu'elles ont reçu dans l'intervalle des deux expériences extrêmes.

	Poids des deux vaches.
Pendant l'alimentation normale, huit jours avant la 1re expér.	1 205 kil.
Après avoir été nourries pendant quelques jours (*lestées*) avec des betteraves	1 161
Après dix-sept jours de régime aux betteraves	1 074
Après avoir été *lestées* avec du regain de foin	1 114
Après quinze jours de nourriture au regain de foin	1 156
Après avoir été *lestées* avec des pommes de terre	1 073
Après quatorze jours d'alimentation aux pommes de terre	1 040
Différence extrême...	165 kil.

On trouve, en définitive, que les deux vaches mises en expérience ont perdu, par tête, $82^k,5$, par suite des régimes aux betteraves et aux pommes de terre. Cette énorme perte explique suffisamment l'état de maigreur dans lequel sont tombés ces animaux, auxquels il a fallu un temps assez long pour se rétablir : le n° 5 n'a plus voulu recevoir le taureau ; cette vache a repris de l'embonpoint, mais son lait a diminué constamment jusqu'à disparaître entièrement. Waldeburge, le n° 8, a continué à donner du lait tout en prenant de la graisse ; elle a été saillie et porte.

Ainsi, à compter de la fin de l'expérience faite avec les pommes de terre, les vaches, mises d'abord au foin pen-

dant quinze jours, et au trèfle vert durant un mois, ont pesé :

N° 5...	575 kilogr.,	ayant rendu	4 litres de lait par jour.
N° 8...	578		5

Après deux mois de régime au trèfle :

N° 5...	610 kilogr.,	ayant rendu	2 litres de lait par jour.
N° 8...	590		6

Les deux vaches avaient repris leur poids initial.

Il résulte évidemment des faits qui viennent d'être exposés, que les betteraves, ou les pommes de terre données seules, sont insuffisantes pour nourrir convenablement les vaches laitières, alors même que ces fourrages sont administrés avec abondance, on peut même dire à discrétion, puisque, très-souvent, les vaches ont laissé une partie de la ration qui leur était offerte.

Une ration alimentaire peut être insuffisante par diverses causes : 1° Si la nourriture ne contient pas une quantité de principes azotés capable de réparer les pertes des principes également azotés qui sont éliminés de l'organisme ; 2° si les matières digestibles ne renferment pas le carbone nécessaire pour remplacer celui qui est brûlé dans la respiration ou rendu avec les sécrétions ; 3° si les aliments ne sont pas assez chargés de sels, particulièrement de phosphates, pour restituer à l'économie ceux de ces principes salins qui en sont continuellement expulsés ; 4° enfin, et d'après des vues qui ont été émises dernièrement, la ration sera insuffisante, si elle n'est pas assez riche en matières grasses pour suppléer à celles qui sont entraînées par le lait ou par les autres sécrétions.

Ces principes admis, il [illegible] d'examiner si les régimes alimentaires [illegible] ont été soumises dans le cours de [illegible] lissaient les diverses conditions qui [illegible] nstituent [illegible] ment complet.

	Poids des aliments ou des produits pour vingt-quatre heures.	PRINCIPES CONTENUS.			
		Carbone	Viande.	Acide phosphorique (*)	Matières grasses.
Nourriture aux betteraves.	kil.	gr.	gr.	gr.	gr.
Une vache a rendu : lait.......	6,15	449	230	7	246
Excréments secs (**)...........	1,22	488	"	"	43
		937	230	7	289
Betteraves consommées........	64,00	3358	830	29	64
Différences....................		+2421	+ 600	+22	—225
Nourriture aux pommes de terre.					
Une vache a rendu : lait.......	4,55	355	192	6	197
Excréments secs:.............	3,03	1212	"	"	18
		1567	192	6	215
Pommes de terre consommées..	38,46	4079	869	42	77
Différences..................		+2512	+ 677	+36	—138
Nourriture au regain.					
Une vache a rendu : lait.......	5,31	390	191	6	273
Excréments secs.............	5,13	2052	"	"	169
		2442	191	6	442
Regain consommé............	15,70	6122	1177	53	550
Différences..................		+3680	+ 986	+47	+108

(*) Acide phosphorique formant des phosphates de chaux, de magnésie, de fer et de potasse.

(**) D'après mes anciennes analyses, j'admets 0,40 de carbone.

On voit que les éléments que l'on considère généralement comme essentiels à la nutrition étaient abondamment [illegible]s dans les régimes qui ont été étudiés. On sait

qu'une vache brûle en vingt-quatre heures, par la respiration, 2 à 3 kilogrammes de carbone, en même temps qu'elle en émet 300 à 400 grammes par les urines. L'excès de carbone, qu'on remarque constamment dans les aliments, suffit évidemment pour subvenir aux pertes qui ont lieu par les voies que je viens d'indiquer. On reconnaît également que, dans les trois régimes, les substances azotées, les phosphates ont toujours été en grand excès par rapport aux mêmes principes qui existaient dans le lait dosé. Cette quantité excédante a nécessairement passé dans les déjections. Ainsi, dans la nourriture reçue par les vaches, il y avait assez de sucre et d'amidon, assez de principes azotés, assez de substances salines pour suffire à la production de la chaleur animale, pour réparer toutes les pertes occasionnées par les sécrétions; et cependant, sur les trois rations essayées, il en est deux, celle des racines et celle des tubercules, qui ont été réellement insuffisantes. Ce sont précisément les deux rations qui contenaient une quantité de principes gras de beaucoup inférieure à celle qui faisait partie du lait et des déjections.

Les faits qui sont rassemblés dans ce Mémoire recevront, sans doute, diverses explications. Cependant je crois que leur interprétation la plus naturelle, celle, du moins, qui s'accorde le mieux avec l'ensemble des résultats pratiques que j'ai eu l'occasion d'enregistrer, consiste à admettre que les aliments des herbivores doivent toujours renfermer une dose déterminée de substances analogues à la graisse, destinées à concourir à la production du gras des tissus, ou à la formation de plusieurs sécrétions qui, comme le lait et la bile, contiennent des matières grasses en proportion notable. Si, malgré une dose insuffisante de principes gras dans les fourrages qu'elles consomment, des vaches continuent à donner les produits qu'on en obtenait sous l'influence d'un régime alimentaire complet, c'est qu'elles contribuent à l'élaboration de ces sécrétions aux dépens de leur propre

graisse. Chaque jour, peut-être, pendant un temps limité, une vache, placée dans ces circonstances, rendra le même nombre de litres de lait; il n'y aura pas diminution subite; mais chaque jour aussi, comme je l'ai constaté, la vache perdra 1 à 2 kilogrammes de son poids; et, si l'on persiste à lui donner une nourriture incomplète, quelque abondante que soit d'ailleurs cette nourriture, l'amaigrissement qui en sera la conséquence pourra devenir tel, que l'existence de la vache en soit sérieusement compromise.

NOTE SUR LA CHALEUR DÉGAGÉE DANS L'HYDRATATION DE L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. ABRIA.

M. Hess a conclu de ses expériences sur la chaleur dégagée dans l'hydratation de l'acide sulfurique (1), que les quantités de chaleur successivement dégagées dans la combinaison de 1 gramme d'acide sulfurique anhydre avec le premier, le deuxième, le troisième..... atome d'eau, ont entre elles des rapports exprimés par les nombres suivants :

Premier atome........................	8	la valeur du nombre pris pour unité, étant égale à 38,85.
Deuxième atome........................	2	
Troisième atome........................	1	
Quatrième, cinquième, sixième atome....	1	
Septième, huitième, neuvième atome, etc.	1	

M. Graham a étudié plus récemment la même question (2) : les conséquences auxquelles il a été conduit sont loin de s'accorder avec celles que M. Hess a déduites de ses recherches en ce qui concerne soit les rapports des quantités de chaleur dégagées par les divers atomes d'eau, soit les valeurs absolues de ces quantités elles-mêmes.

Il a trouvé, en effet, pour les rapports de ces quantités :

Deuxième atome....................	2	
Troisième atome....................	$\frac{2}{3}$	au lieu de 1.
Quatrième, cinquième, sixième atome.	$\frac{4}{3}$	au lieu de 1.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV ; et 3e série, t. IV

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII.

D'après les nombres qu'il donne dans son Mémoire, la quantité de chaleur dégagée par le quatrième atome d'eau serait égale, à fort peu près, à celle dégagée par le troisième, au lieu d'en être la moitié, comme M. Hess le pense.

Si l'on calcule avec les données numériques renfermées dans le Mémoire de M. Graham la quantité de chaleur dégagée par le troisième atome d'eau, on trouve un nombre notablement différent de celui donné par M. Hess. Le seul point sur lequel il y ait à peu près accord est relatif aux quantités de chaleur dégagées par le deuxième atome d'eau et les quatre atomes suivants : le rapport des nombres correspondants diffère peu de l'unité.

La discordance entre les résultats obtenus par ces savants physiciens exigeait de nouvelles recherches. C'est ce qui m'a décidé à entreprendre les expériences dont le détail est l'objet de cette Note.

L'appareil dont je me suis servi ne diffère que par quelques détails et par les dimensions de celui de M. Hess. Pour éviter des longueurs inutiles, je dirai seulement qu'il permet de renfermer les deux liquides dans un vase hermétiquement clos, placé lui-même dans une masse d'eau qui l'environne de tous côtés. Les deux liquides étaient versés, l'un dans un vase en laiton argenté ou doré intérieurement, l'autre dans un petit vase semblable qui pouvait se placer dans le premier, et était couvert d'une plaque pour éviter toute combinaison par voie d'évaporation pendant le temps nécessaire pour disposer l'expérience. Les vases renfermant des quantités connues des deux liquides ainsi disposés l'un dans l'autre, on plaçait sur le plus grand une feuille de platine recouverte d'une ou deux rondelles de caoutchouc, et d'une plaque de laiton : ce couvercle était fortement pressé contre le vase à l'aide de vis et d'écrous. L'emploi du caoutchouc avait pour objet d'obtenir une fermeture exacte ; d'ailleurs la combinaison s'opérait, sans qu'il y eût d'autre action chimique, dans une enceinte entièrement métallique.

L'eau dans laquelle on plaçait ce système était renfermée

dans un vase en cuivre rouge très-mince supporté par trois pointes. L'appareil central, une fois placé dans l'eau, pouvait recevoir, à l'aide d'une manivelle, un mouvement de rotation qui déterminait la combinaison des deux liquides.

La variation de température était mesurée à l'aide d'un thermomètre très-sensible (1), observé à distance avec une lunette horizontale. m étant la masse de l'eau employée, en y comprenant les vases et le résultat de la combinaison, réduits en eau; θ la variation de température observée, $m\theta$ était la mesure de la quantité totale de chaleur dégagée : on en déduisait aisément celle correspondante à l'unité de poids de l'acide.

La variation de température observée devait subir une première correction due au réchauffement ou au refroidissement du vase pendant la durée de l'expérience. Pour la rendre aussi faible que possible, on prenait l'eau du vase à une température inférieure à celle du milieu ambiant, assez pour qu'elle ne s'élevât pas beaucoup au-dessus de cette dernière, et suffisamment néanmoins pour qu'on pût observer avec précision le maximum et sa durée. En général, le thermomètre s'élevait deux ou trois secondes après que l'on avait commencé le mouvement de rotation : il atteignait en moins d'une minute une température inférieure seulement de deux ou trois dixièmes de degré à celle maximum, et, dans les deux minutes suivantes, il s'élevait jusqu'à cette dernière. La durée du maximum a toujours été comprise entre 30 et 60 secondes. On calculait la perte ou le gain aux diverses époques de l'expérience, d'après des observations directes faites sur le refroidissement du vase, dans des circonstances identiques, autant que possible, avec celles de l'expérience. Cette correction a été toujours assez petite : elle a atteint rarement 0°,04 sur une variation de température comprise entre 3 et 4 degrés.

---

(1) J'ai construit moi-même, en observant toutes les précautions usitées, les thermomètres employés dans mes expériences.

Une seconde correction était nécessaire à cause de la différence de température qui pouvait exister entre l'eau et le vase central, ce dernier pouvant se trouver à la température ambiante quand on le plaçait dans l'eau, tandis que celle-ci était à une température inférieure. On aurait pu attendre, avant de commencer l'observation, que tout le système eût pris la même température; mais il aurait fallu, pour être sûr de ce dernier point, pouvoir agiter l'appareil. Pour éviter la correction nécessitée par cette circonstance, j'ai pris dans un grand nombre d'expériences l'eau et l'acide à la température de l'eau du vase. Dans d'autres cas, j'ai déterminé par le calcul la variation de température que devait éprouver le thermomètre par suite de l'introduction du vase. Dans la plupart des expériences, les liquides à mélanger et le vase central valaient à peu près en eau la trentième partie de la masse totale.

J'ai cherché d'abord à déterminer les quantités de chaleur correspondantes à la combinaison de 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté avec 1, 2, 3,... atomes d'eau. L'acide a été obtenu en distillant celui du commerce, et en concentrant l'acide distillé au moins jusqu'aux trois quarts. Dans la plupart des cas, je me suis assuré que l'acide avait la densité convenable, ou je l'ai analysé par l'azotate de baryte. La pureté de l'acide est d'une importance extrême, une variation très-faible dans la proportion d'eau occasionnant un changement notable dans la quantité de chaleur dégagée.

On pesait en général l'acide sulfurique en premier lieu, on calculait le poids correspondant de l'eau que l'on voulait combiner avec lui, et on versait cette quantité dans le vase aussi exactement que possible. Quelquefois, au lieu d'employer rigoureusement le poids, on versait à peu près le volume d'eau convenable en le mesurant à l'aide d'une burette graduée, et l'augmentation de poids du vase faisait connaître la quantité exacte de l'eau que l'on devait combiner avec l'acide sulfurique. La proportion d'eau n'était donc pas rigoureusement la même dans plusieurs expériences

consécutives, mais elle variait peu. On a fait subir ensuite aux résultats immédiats de l'expérience une correction dépendante de la variation dans la proportion d'eau, pour les ramener à la proportion correspondante à 1, 2, 3,... atomes.

Le tableau I renferme les principales données numériques des expériences faites pour déterminer la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté, avec 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau. Si l'on compare la quantité de chaleur dégagée par 1 atome d'eau avec celle produite par l'atome précédent, les rapports que l'on obtient diffèrent très-peu des nombres suivants :

Troisième atome.. $\frac{1}{2}$
Quatrième atome.. $\frac{1}{2}$
Cinquième atome.. $\frac{3}{4}$
Sixième atome.... $\frac{2}{3}$

Si l'on calcule, en effet, à l'aide de ces rapports et du nombre trouvé pour le deuxième atome d'eau, les quantités de chaleur dégagées par 1, 2, 3, 4, 5 atomes ajoutés à l'acide monohydraté, on obtient les résultats ci-après :

Quantités de chaleur dégagées par la combinaison de 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté avec		Calculées.	Observées.	Rapports des différences à la valeur calculée.
1	atomes d'eau.	64,25	64,25	
2		96,37	94,69	$-\frac{1}{57}$
3		112,34	113,06	$+\frac{1}{156}$
4		124,36	124,43	$+\frac{1}{1776}$
5		132,36	131,66	$-\frac{1}{188}$

Les différences, sauf la première, n'excèdent pas les erreurs probables des observations. J'ai fait avec soin plusieurs expériences pour décider si la différence entre le calcul et l'observation pour la chaleur dégagée par les deux premiers atomes était réelle ou accidentelle. D'après leurs résultats, je pense que la quantité de chaleur dégagée par le troisième atome d'eau est, à fort peu près, mais non rigoureusement, la moitié de celle dégagée par le second.

A mesure que le nombre des atomes d'eau ajoutés à l'acide sulfurique augmente, l'accroissement du nombre d'unités de chaleur dégagées par chaque atome diminue, et il est inutile de chercher un rapport simple entre les quantités successivement dégagées. Je me bornerai à mentionner les valeurs obtenues :

1gr d'acide monohydraté dégage avec	6 atomes d'eau	137,72
1gr d'acide monohydraté dégage avec	7 atomes d'eau	143,00
1gr d'acide monohydraté dégage avec	8 atomes d'eau	147,55
1gr d'acide monohydraté dégage avec	9 atomes d'eau	149,81
1gr d'acide monohydraté dégage avec	10 atomes d'eau	151,80
1gr d'acide monohydraté dégage avec	15 atomes d'eau	157,00
1gr d'acide monohydraté dégage avec	20 atomes d'eau	161,39
	1 excès d'eau	165,63

Si l'on rapporte les valeurs précédentes à 1 gramme d'acide sulfurique anhydre, elles augmentent toutes dans un même rapport, et deviennent :

Quantités de chaleur dégagées par 1 gramme d'acide sulfurique anhydre déjà monohydraté avec		
1	atomes d'eau	78,67
2	atomes d'eau	115,94
3	atomes d'eau	138,44
4	atomes d'eau	152,38
5	atomes d'eau	161,21
excès d'eau.		202,81

La quantité de chaleur dégagée par l'acide anhydre avec le premier atome d'eau doit être très-probablement un multiple exact de celle dégagée par le deuxième. Les expériences inscrites dans le tableau II démontrent que la première est le triple de la deuxième, et non pas le quadruple, comme M. Hess l'avait annoncé, d'après une seule expérience. La différence entre la valeur moyenne et quelques-unes des valeurs extrêmes est plus grande que dans les autres expériences, ce qui tient à leur nature même ; mais il ne peut rester aucun doute sur l'exactitude du résultat définitif. Le premier atome d'eau doit dégager, dans une hypothèse, 236,01 ; et dans l'autre, 314,68.

L'acide anhydre a été recueilli avec soin au moyen de

l'acide de Nordhausen ou du bisulfate de soude anhydre, dans un tube effilé aux deux bouts et entouré de glace. Le tube était ensuite fermé, essuyé et pesé. Avant de l'enfermer dans l'appareil, on dirigeait le dard du chalumeau sur l'une des extrémités dont l'acide avait été préalablement chassé : la dilatation de l'air donnait naissance à une petite ouverture suffisante pour permettre l'introduction de quelques gouttes d'eau pendant l'expérience, et par suite la rupture du tube, à cause de la grande quantité de chaleur dégagée. Les fragments de verre étaient ensuite recueillis avec soin, desséchés et pesés.

Comme la présence de $\frac{1}{20}$ d'eau dans l'acide aurait suffi pour rendre raison de la différence entre les résultats de M. Hess et les miens, j'ai fait l'expérience n° 6 avec le plus grand soin, en employant une plus grande masse d'acide. Celui-ci a été recueilli au moyen du bisulfate de soude, distillé de nouveau sans ébullition, et condensé dans le tube tenu à — 15 degrés. Le résultat de cette expérience confirme celui déduit de celles qui la précèdent.

Il faudrait ajouter aux nombres fournis par l'observation la chaleur absorbée dans la fusion de l'acide anhydre. Les résultats obtenus pour l'acide monohydraté ne permettant pas de douter que les quantités de chaleur successivement dégagées par les premiers atomes d'eau ne soient entre elles dans un rapport simple, il faut que la chaleur de fusion de l'acide anhydre soit négligeable devant 78,67, ou soit un multiple de ce nombre. C'est probablement le premier cas qui a lieu d'après les expériences (7) et (8) qui ont été faites avec de l'acide dans un état de demi-fusion.

Il résulte des expériences contenues dans cette Note que lors de la combinaison de l'acide sulfurique anhydre avec l'eau, les quantités de chaleur successivement dégagées par les divers atomes d'eau varient à fort peu près, pour les premiers atomes, comme les nombres

$$1, \quad \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{12}, \quad \frac{1}{16}, \quad \frac{1}{24}.$$

Tableau n° I. — *Chaleur dégagée dans la combinaison de 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté, avec 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau.*

Nos des expériences.	Poids de l'acide.	Proportion d'eau ajoutée, le poids de l'acide étant 1.	Variation de température observée.	Corrections.		Variation de température corrigée.	Poids de l'appareil en eau.	Nombre d'unités de chaleur dégagées par 1 gramme d'acide. Dans l'expérience.	Nombre d'unités de chaleur dégagées par 1 gramme d'acide. Pour 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau.	Observations.
1.	gr. 81,301	0,18470	3°654	+ 0°039		3°693	gr. 1426,8	64,81	64,53	Lorsque deux corrections sont indiquées dans la cinquième colonne, la première est relative à la différence de température de l'eau et de l'appareil central; la seconde dépend du réchauffement ou du refroidissement pendant la durée de l'expérience. Cette dernière est la seule à laquelle on ait eu besoin d'avoir égard dans les cas où l'on n'a fait qu'une correction.
2.	103,825	0,18216	4,555	+ 0,046		4,601	1437,6	63,71	64,04	
3.	96,428	0,18285	4,435	−0,142 +0,028	−0,114	4,321	1438,0	64,44	64,53	
4.	42,412	0,18489	1,928	+ 0,011		1,939	1417,5	64,81	64,49	
5.	39,471	0,18617	1,770	+ 0,017		1,787	1416,0	64,11	63,52	
6.	42,494	0,18501	1,952	— 0,004		1,948	1406,0	64,45	64,10	
7.	50,607	0,18225	2,309	"		2,309	1410,3	64,35	64,56	
							Moyenne..........		64,25	
8.	gr. 53,287	0,36825	3°634	−0,079 +0,011	−0,068	3°566	gr. 1417,2	94,84	94,68	Chaleurs spécifiques adoptées dans le calcul de ces expériences.
9.	49,938	0,37283	3,501	−0,120 −0,002	−0,122	3,379	1415,2	95,76	95,14	Acide à 2 atomes. 0,448
10.	52,302	0,36186	3,557	−0,072 +0,008	−0,064	3,493	1416,5	94,60	95,07	Acide à 3 atomes. 0,478
11.	17,433	0,36636	2,994	−0,030 −0,021	−0,051	2,943	561,2	94,76	94,78	Acide à 4 atomes. 0,514
12.	19,261	0,36682	3,258	−0,023 −0,011	−0,034	3,224	562,4	94,14	94,12	Acide à 5 atomes. 0,554
13.	17,258	0,37741	2,977	−0,033 −0,011	−0,044	2,933	561,5	95,42	94,34	Acide à 6 atomes. 0,603
							Moyenne..........		94,69	

avec 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau.

Nos des expériences.	POIDS de l'acide.	PROPORTION d'eau ajoutée, le poids de l'acide étant 1.	VARIATION de température observée.	CORRECTIONS.	VARIATION de température corrigée.	POIDS de l'appareil en eau.	NOMBRE D'UNITÉS de chaleur dégagées par 1 gramme d'acide. Dans l'expérience.	Pour 1, 2, 3, 4, 5 atomes d'eau.	OBSERVATIONS.
	gr.					gr.			
14.	52,086	0,55122	4°124	+ 0,022	4°146	1424,4	113,38	113,29	
15.	50,287	0,54924	3,988	+ 0,019	4,007	1423,0	113,30	113,34	
16.	55,699	0,54989	4,395	+ 0,028	4,423	1427,2	113,33	113,33	
17.	49,165	0,54085	3,916	−0,073 / +0,017 } −0,056	3,860	1422,0	111,64	112,27	
					Moyenne..........			113,06	
	gr.					gr.			
18.	52,276	0,73035	4,461	+ 0,038	4,469	1433,2	123,35	123,46	
19.	42,027	0,72561	3,685	+ 0,016	3,701	1423,4	125,35	125,65	
20.	41,687	0,72143	3,633	+ 0,022	3,655	1423,0	124,76	125,23	
21.	42,964	0,73936	3,710	+ 0,022	3,732	1427,5	123,72	123,48	
					Moyenne............			124,45	
	gr.					gr.			
22.	37,121	0,91145	3,403	+ 0,016	3,419	1424,3	131,18	131,35	
23.	40,117	0,90582	3,684	+ 0,021	3,705	1427,5	131,83	132,20	
24.	43,437	0,95103	4,214	−0,209 / +0,005 } −0,204	4,010	1437,9	132,71	131,56	
25.	41,817	0,99589	4,068	−0,120 / +0,005 } −0,115	3,953	1424,4	134,65	131,88	
26.	39,177	0,92656	3,752	−0,166 / +0,017 } −0,149	3,603	1431,6	131,66	131,31	
					Moyenne............			131,66	

TABLEAU n° II. — *Chaleur dégagée dans la combinaison de l'acide anhydre avec l'eau.*

NUMÉROS des expériences	QUANTITÉ d'acide anhydre.	POIDS de l'eau.	VARIATION de température.	POIDS de l'appareil en eau.	NOMBRE D'UNITÉS de chaleur dégagées par 1 gramme d'acide. Dans l'expérience.	Avec le premier atome d'eau.
	gr.	gr.		gr.		
1.	4,010	27,0	1°235	1411,0	434,57	232,57
2.	1,055	528,3	0,853	547,7	442,83	240,02
3.	1,710	528,3	1,373	548,5	440,41	237,60
4.	2,180	528,3	1,808	549,0	444,95	242,14
5.	1,869	528,3	1,493	548,5	438,16	235,35
6.	10,934	45,0	3,250	1430,0	425,04	228,04
7.	1,009	528,3	0,802	547,7	435,33	232,52
8.	1,761	528,3	1,450	548,5	451,64	248,83
					Moyenne......	237,13

RECHERCHES SUR L'ACIDE TITANIQUE;

PAR M. HENRI ROSE.

(Extrait des *Annales de Poggendorff*, tome LXI.)

I. — *États divers de l'acide titanique pur.*

1°. L'acide titanique est complétement précipité par l'ammoniaque de ses dissolutions étendues dans les acides forts; le précipité, très-volumineux, est difficile à laver complétement; cependant on y parvient, et lorsque les réactifs n'indiquent plus dans l'eau de lavage aucune trace de l'acide dissolvant, l'acide titanique en est aussi complétement débarrassé.

Humide ou sec, l'acide titanique précipité par l'ammoniaque est complétement soluble dans les acides; cependant,

s'il avait été lavé avec de l'eau chaude ou desséché à une température trop élevée, et autrement qu'au-dessus de l'acide sulfurique, la dissolution étendue serait plus ou moins opaline, par la formation d'une petite quantité d'une modification insoluble de ce corps.

Le chlorure anhydre de titane dégageant au contact de l'eau une chaleur considérable, sa dissolution, pour être claire, demande à être faite peu à peu, de manière à éviter l'élévation de température.

Le précipité obtenu par l'ammoniaque et séché dans le vide est de l'hydrate d'acide titanique; l'eau de combinaison retient toujours une petite quantité d'ammoniaque que le lavage le plus soigné à l'eau froide ne peut pas chasser: pour déterminer sa quantité, $7^{gr},670$ d'hydrate ont été chauffés dans un courant d'hydrogène qu'on recueillait dans de l'acide chlorhydrique étendu; le chlorure de platine y a formé un précipité de platine pesant $0^{gr},7155$ correspondant à 1,62 pour 100 d'ammoniaque.

Aucun des procédés connus n'a pu m'indiquer d'une manière certaine la quantité d'eau contenue dans cet hydrate. En le chauffant après une dessiccation prolongée dans le vide, j'ai obtenu dans diverses expériences les nombres variables suivants :

11,35; 12,41; 12,67; 12,81 pour 100.
15,00; 18,52; 16,37

Retranchant de cette eau 2,47 pour 100 d'oxyde d'ammonium = 1,62 d'ammoniaque, l'hydrate d'acide titanique est composé de

Oxyde d'ammonium.	2,47
Eau...............	9,84
Acide titanique.....	87,69
	100,00

et représenté par la formule

$$2\ddot{\mathrm{Ti}} + \dot{\mathrm{H}}.$$

Chauffé à l'abri du contact de l'air, cet hydrate devient

noirâtre, ce qui peut tenir à un commencement de réduction opéré par l'ammoniaque; à l'air libre, il devient brunâtre et prend un éclat assez vif.

L'acide titanique obtenu par l'ammoniaque calciné au rouge devient phosphorescent comme l'oxyde de chrome; le phénomène, d'autant moins marqué que l'acide a été lavé avec de l'eau plus chaude, a lieu au contact de l'air aussi bien que dans une atmosphère privée d'oxygène; il n'est donc pas essentiellement lié à la suroxydation qui se passe en même temps que lui dans l'hydrate d'oxyde de chrome chauffé au contact de l'air; au reste, diverses expériences m'ont prouvé que le titane possède réellement un degré d'oxydation supérieur à celui de l'acide titanique.

L'hydrate d'acide titanique, pas plus que cet acide anhydre, rougis sur une lampe à alcool, n'offrent au microscope de structure cristalline; leur aspect est vitreux.

L'acide titanique dont il vient d'être question cesse d'être soluble dans les acides étendus quand il a été fortement calciné; sa dissolution ne s'opère plus alors que par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique concentré.

2°. On sait qu'une ébullition suffisamment prolongée peut, dans certains cas, précipiter complétement l'acide titanique traité par divers dissolvants, ce corps, qui se trouve comme base dans ses dissolutions acides, venant à être chassé par l'eau qui fonctionne comme base énergique : ce procédé, qui ne convient pas aux dissolutions chlorhydriques, réussit au contraire parfaitement pour les dissolutions sulfuriques. Le précipité obtenu peut être complétement lavé avec de l'eau chaude, sans qu'elle passe laiteuse à travers le filtre.

L'acide titanique, précipité par ébullition, diffère essentiellement de celui qu'on obtient par l'ammoniaque; il se rapproche de l'acide calciné par sa propriété de n'être plus soluble que dans l'acide sulfurique concentré.

Ces deux modifications de l'acide titanique se comportent l'une par rapport à l'autre comme les deux modifications de

l'oxyde d'étain que M. Berzelius a fait connaître depuis longtemps. Le premier, par sa solubilité dans les acides, ressemble à l'oxyde d'étain que l'ammoniaque précipite de son chlorure, et il n'en diffère que parce qu'il ne se dissout pas pendant le lavage ; le second, par son insolubilité, ressemble à l'oxyde d'étain que donne l'acide nitrique.

Une autre différence entre les deux modifications de l'acide titanique consiste en ce que celle qu'on obtient par l'ébullition ne manifeste aucune phosphorescence quand on la calcine, et que sa couleur, jaune citron à chaud, reste blanche à froid. L'autre variété, au contraire, possède après calcination une couleur brunâtre qui lui est propre.

On trouve dans la nature trois minéraux essentiellement composés d'acide titanique, souillé seulement par une petite quantité d'oxyde de fer, et qui ressemblent au précipité donné par l'ammoniaque après sa calcination.

I. — *Rutile.*

Le rutile, la plus commune des modifications naturelles de l'acide titanique, possède une couleur brun-rougeâtre qui lui est propre et qui ne change pas à la haute température d'un four à porcelaine. Il n'est attaquable que par l'acide sulfurique bouillant, après avoir été réduit en poudre impalpable, ou bien par la fusion avec le bisulfate de potasse.

Le rutile, comme je l'ai montré depuis longtemps pour celui de Saint-Yrieix, ne contient que de l'acide titanique mêlé d'environ 1 pour 100 d'oxyde de fer. Sa pesanteur spécifique, la plus considérable de toutes les modifications naturelles de l'acide titanique, a présenté les résultats suivants :

Rutile de Hongrie et d'Espagne, d'après d'anciens travaux de Klaproth	4,180
Rutile d'Aschaffemburg	4,055
Rutile d'Arendal, d'après des travaux plus récents	4,240
Rutile d'Ohlapian, d'après Mohs	4,249
Rutile d'Ohlapian, d'après Breithaupt	4,250 à 4,291

Un premier cristal pesant 5gr,617 m'a offert une pes. spécifique de	4,255
3gr,9795 de poudre du premier cristal tamisée avec un linon fin.	4,253
Un deuxième cristal pesant 6gr,4945 m'a donné.................	4,259
Ce deuxième cristal chauffé au feu de porcelaine m'a donné.......	4,228

Cette forte calcination n'avait pas changé son poids absolu; il était moins pur que le premier.

II. — *Brookite.*

La brookite, découverte par M. Soret, et décrite par Lewy, diffère essentiellement du rutile par sa forme, qui est un prisme rhomboïdal droit; mais elle possède la couleur, l'éclat et la manière de se comporter avec les acides, de ce minéral.

Elle n'avait pas encore été analysée, on savait seulement jusqu'ici qu'elle contenait du titane. J'ai employé pour mes recherches de beaux cristaux modifiés et translucides de Snowdon, pays de Galles, et d'autres opaques et un peu plus foncés en couleur que les précédents.

Trois attaques faites, l'une par le carbonate de soude, l'autre par le bisulfate de potasse, et la troisième à l'aide de l'acide sulfurique bouillant et concentré, m'ont appris que la brookite ne contient que de l'acide titanique souillé comme le rutile d'un peu d'oxyde de fer; j'en ai trouvé, dans une des analyses, 1,41 pour 100.

La poudre de brookite, mêlée avec du charbon et soumise au rouge à un courant de chlore, donne, comme le rutile et le fer titané, du chlorure de titane liquide.

La pesanteur spécifique de ce minéral diffère sensiblement de celle du rutile.

15 cristaux pesant 3gr,154 m'ont donné :	1re opération, 4,131 2e opération, 4,128
Des cristaux opaques pesant 2gr,9295 m'ont donné	1re opération, 4,167 2e opération, 4,165

Les cristaux opaques, chauffés sur la lampe à alcool à double courant, décrépitent à la première impression du feu, et leur pesanteur spécifique augmente.

$2^{gr},929$ rougis pendant trois quarts d'heure avaient perdu $0^{gr},010$.

Leur pesanteur spécifique s'est trouvée égale à 4,192.

Calcinés ensuite pendant plus de trois heures à un feu de charbon donnant le rouge vif, ils ne perdirent rien de leur poids, mais leur couleur était un peu plus foncée, et leur pesanteur spécifique s'élevait à 4,173.

Au feu de porcelaine, ces mêmes échantillons ne changèrent plus ni de poids ni de pesanteur spécifique, qui se trouva de 4,171.

Probablement que les cristaux translucides de brookite auraient pris, à une température plus élevée, une pesanteur spécifique égale à celle du rutile.

III. — *Anatase.*

Vauquelin a le premier analysé l'anatase, dont la composition lui a paru identique à celle du rutile. Ce minéral étant très-rare, on s'est contenté de vérifier au chalumeau l'exactitude de ce résultat.

L'anatase est bleu ou brun, avec une couleur jaune ou rouge. L'acide titanique communiquant aux flux, à la flamme intérieure du chalumeau, une couleur bleue, on en avait conclu que l'anatase offre un degré d'oxydation inférieur à celui de l'acide titanique; il n'en est pourtant rien, car l'anatase, chauffé un peu fortement au contact de l'air, devient jaune sans changer de poids; de sorte que si la couleur bleue est due à un oxyde de titane, celui-ci doit y exister en proportion excessivement minime; la poudre, toujours blanche à froid, devient jaune par calcination, mais perd cette teinte en refroidissant : ses propriétés sont les mêmes que celles de l'acide titanique calciné.

L'analyse n'a pu me faire découvrir, dans l'anatase du Bourg-d'Oisans et dans celui du Brésil, que de l'acide titanique souillé d'une petite quantité d'oxyde de fer; cette quantité s'est trouvée de 0,25 dans des cristaux du Brésil

débarrassés de tout le fer étranger par une digestion dans l'acide chlorhydrique.

La forme cristalline de l'anatase appartient, comme celle du rutile, au système prismatique à base carrée; mais on sait que leurs formes primitives ont des dimensions relatives différentes. La pesanteur spécifique de l'anatase est moindre que celle du rutile et même de la brookite.

La pes. spéc. de l'anatase du Bourg-d'Oisans est	suivant Vauquelin.	3,857
	suivant Mohs.....	3,826
	suivant Kobell....	3,820
	suivant Breithaupt.	3,750

Mes premières recherches m'ont donné, pour $1^{gr},696$ de cristaux du Brésil parfaitement purs, une pesanteur spécifique de 3,8899, et pour la poudre de ces cristaux, 3,9120.

Cette poudre, calcinée au rouge au feu de charbon, avait perdu $0^{gr},0005$ de son poids; du blanc elle était passée au brun léger, et elle était agglutinée sur les bords; sa pesanteur spécifique s'est trouvée de 4,196.

Une seconde calcination à blanc, au feu de coke, ne changea plus le poids absolu de cette poudre, mais elle était plus fortement agglutinée, et sa pesanteur spécifique était devenue de 4,234.

Des recherches de beaucoup postérieures m'ont donné, sur $1^{gr},554$ de cristaux choisis du Brésil, 3,927 et 3,917.

Chauffés au rouge pendant trois quarts d'heure sur une lampe à alcool à double courant, ils avaient perdu $0^{gr},002$, quantité très-faible et qu'on peut attribuer à une diminution de poids du creuset de platine taré. La couleur était devenue brun clair comme quelques échantillons naturels, et il était resté des taches d'un bleu noirâtre. La pesanteur spécifique s'est élevée, dans une expérience, à 4,117; dans une autre, à 4,125.

Calcinés ensuite au rouge vif, au charbon de bois, ces cristaux n'avaient pas changé de poids; leur couleur était un peu plus foncée, mais les taches bleu noirâtre n'avaient

pas disparu; leur pesanteur spécifique a été trouvée de 4,166 et 4,161.

Un examen attentif fait voir que ces taches bleues étaient dues à une matière quartzeuse étrangère; en l'expulsant, la pesanteur spécifique fut trouvée de 4,233 et 4,251.

Au feu de porcelaine ces cristaux ne changèrent ni de poids absolu ni de pesanteur spécifique; seulement ils étaient plus bruns et avaient un éclat très-prononcé.

Du reste, l'anatase calciné avait conservé la forme de l'anatase non calciné.

Le rutile, la brookite et l'anatase sont donc trois corps cristallisés qui, avec la même composition chimique, ont des formes cristallines qu'on ne peut faire dériver l'une de l'autre. C'est le premier exemple d'une trimorphie bien tranchée entre des corps d'une composition tout à fait semblable. Le spath calcaire, l'arragonite et la barytocalcite ont déjà fait voir que des corps isomorphes peuvent être trimorphes.

Le changement de pesanteur spécifique qu'une élévation de température fait éprouver aux trois variétés naturelles d'acide titanique a également lieu pour l'acide titanique préparé artificiellement.

L'acide titanique précipité par l'ammoniaque, lavé complétement, séché et calciné légèrement et aussi vite que possible sur une lampe à alcool, possède la pesanteur spécifique de l'anatase. Celui que j'ai employé provenait soit du rutile, soit de diverses combinaisons de fer et d'acide titanique; quand on l'extrait de ces derniers minéraux, on a beaucoup de peine à le débarrasser complétement des dernières traces de fer. La méthode qui me paraît préférable est celle que nous devons à M. Berthier, et qui consiste à faire passer un courant d'acide sulfureux dans la dissolution opérée au moyen de l'acide sulfurique ou du bisulfate de potasse, précipitée par l'ammoniaque et contenant un peu de sulfure d'ammonium.

La pesanteur spécifique, prise à différentes époques et sur des quantités variables de matière parfaitement purifiée, a donné les résultats suivants :

(1)	4gr,6787 avaient une pesanteur spécifique de	3,892
		3,899
(2)	5gr,3305 avaient une pesanteur spécifique de	3,913
		3,914
		3,919
(3)	2gr,699 avaient une pesanteur spécifique de	3,924
		3,927
(4)	2gr,683 avaient une pesanteur spécifique de	3,9297
		3,934
(5)	4gr,342 avaient une pesanteur spécifique de	3,954
		3,959
		3,965

Les derniers nombres sont un peu plus forts que les premiers, probablement parce que l'acide qui les a fournis avait été calciné un peu plus fortement que l'autre ; du reste, cette densité est la même que celle de l'anatase.

Un acide titanique que je crois très-pur, mais dont le degré de calcination ne m'est pas connu, parce que je l'ai employé depuis longtemps, m'avait présenté une pesanteur spécifique moindre que celle du rutile.

3gr,2685 de ce produit avaient pour densité	3,660
	3,655
3gr,1545 de ce produit avaient pour densité	3,6598
	3,655

Que l'on expose maintenant l'acide titanique à faible densité à une très-haute température ou à une haute température longtemps prolongée, et la pesanteur spécifique augmente.

Une partie de cet acide qui n'avait été chauffé qu'au rouge faible fut exposée pendant plus d'une heure au rouge le plus vif que puisse produire une lampe à double courant :

2gr,664 avaient une pesanteur spécifique égale à	4,098
	4,094

En prolongeant encore la calcination :

2gr,630 offrirent une densité de	4,103
	4,098

Il n'y eut donc pas de changement sensible après cette dernière opération.

Une autre quantité d'acide titanique à faible densité, soumise aux mêmes épreuves que les précédentes, mais chauffée encore plus longtemps, donna les nombres suivants :

6gr,192 avaient une pesanteur spécifique égale à	4,206
	4,202
	4,200
6gr,2645 avaient une pesanteur spécifique égale à	4,199
	4,194
	4,192

L'acide titanique à faible densité, chauffé au blanc dans un bon fourneau à vent brûlant du coke, devint brun foncé et s'agglutina fortement; son poids absolu n'avait diminué que de 0,020 pour 100; ce qui peut être attribué à une perte du creuset de platine; la masse agglomérée, réduite en poudre, m'a donné :

Pour 7gr,315...	4,210
	4,208
	4,206

Le rouge prolongé d'une lampe à alcool produit donc le même effet que le blanc.

Enfin, au feu de porcelaine, l'acide titanique s'agglutine fortement sans fondre; il prend une couleur brun-rouge semblable à celle du rutile; une masse du poids de 5gr,993 avait une pesanteur spécifique de 4,229; quoique les fragments de cette masse eussent longtemps bouilli dans l'eau, il paraît qu'ils retenaient encore des bulles d'air, car 2gr,0245 de leur poudre m'offrirent une pesanteur spécifique de 4,244 à 4,254.

C'est là la plus haute densité que l'acide titanique puisse

acquérir par calcination, et l'on voit que cet acide passe successivement de la pesanteur spécifique de l'anatase à celle de la brookite, puis à celle du rutile.

J'ai pris aussi, à différentes époques, la pesanteur spécifique de l'acide titanique précipité par ébullition.

Un précipité obtenu de cette manière et calciné seulement au rouge-sombre, m'avait offert une pesanteur spécifique de 3,671; mais, comme dans mes recherches ultérieures je n'ai jamais obtenu un nombre aussi faible, je ferai remarquer que l'acide qui a fourni ce résultat avait été préparé en fondant du rutile avec du bisulfate de potàsse, traitant la masse par l'eau, et faisant bouillir la dissolution jusqu'à précipitation complète de l'acide titanique; le précipité, lavé et traité par le sulfure d'ammonium, avait donné du sulfure de fer qu'on avait enlevé au moyen de l'acide chlorhydrique, mais il retenait encore une trace de fer.

Un autre précipité retenant un peu plus de fer que le précédent avait été obtenu en fondant de l'hérine avec du soufre et enlevant la majeure partie du fer au moyen de l'acide chlorhydrique; le produit de cette opération, fondu avec du bisulfate de potasse, dissous dans l'eau et précipité par l'ammoniaque, avait été redissous dans l'acide sulfurique, d'où l'ébullition l'avait complétemnt précipité; sa densité fut trouvée égale à 3,955.

J'attribuais la différence de coloration qui existe entre l'acide titanique précipité, par ébullition d'une dissolution sulfurique, à l'état de sulfate basique d'oxyde de titane, et celui qu'on obtient par l'ammoniaque, à une petite quantité d'acide sulfurique résistant à la calcination : aussi pour mes nouveaux essais je lavai avec de l'ammoniaque le précipité provenant de l'ébullition, et je chauffai légèrement avec du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'i devînt jaune; après une calcination telle, que le fond du creuset de platine ne dépassa pas le rouge faible, l'acide titanique était

complétement blanc, et il se gonflait d'une manière notable au contact de l'eau; sa pesanteur spécifique fut trouvée de 3,882; il ne contenait ni acide sulfurique ni fer.

Une autre quantité, préparée de la même manière, offrit une densité de 3,902.

Ce précipité, chauffé au rouge vif sur la lampe à alcool, et maintenu à cette température pendant 30 minutes, perdit quelques milligrammes de son poids, prit, après le refroidissement, une nuance presque insensible de jaune, et ne se gonfla plus au contact de l'eau; sa pesanteur spécifique était de 4,2074, par conséquent très-voisine de celle du rutile.

Fortement calciné au rouge d'un feu de charbon, cet acide titanique ne changea pas de couleur, et prit une densité égale à 4,219.

Enfin, au feu de porcelaine, le poids ne changea pas; l'acide était très-légèrement agrégé, et sa couleur était jaunâtre; il ressemblait à la poudre d'anatase calciné; sa pesanteur spécifique était égale à 4,183.

Ce dernier nombre est un peu faible, et l'expérience qui l'a donné aurait besoin d'être répétée; on a vu plus haut que j'avais trouvé quelque chose d'analogue pour la brookite.

Si l'on fait abstraction de cette petite déviation aux résultats généraux, on voit que les expériences précédentes semblent montrer que l'acide titanique précipité par l'ébullition se comporte, sous l'influence d'une température de plus en plus élevée, comme l'acide précipité par l'ammoniaque.

La différence essentielle de couleur que présentent ces deux variétés d'acide titanique est donc très-remarquable, et je me propose de poursuivre mes recherches, dans le but d'éclaircir complétement la cause de cette différence.

SUR L'HELLÉNINE, ESSENCE CONCRÈTE DE LA RACINE D'AUNÉE;

PAR M. CH. GERHARDT.

SECOND MÉMOIRE (1).

Le travail que j'ai publié, il y a quelques années, sur l'essence concrète contenue dans la racine d'aunée (*Inula Hellenium*), avait besoin d'être repris, par suite de la correction que MM. Dumas et Stas ont fait subir au nombre proportionnel du carbone. Je ne me suis pas trouvé en possession d'une assez grande quantité de substance pour l'étudier d'une manière convenable; néanmoins mes nouvelles expériences me semblent fixer définitivement la formule de ce corps.

Composition de l'hellénine.

J'ai fait de cette substance six nouvelles combustions dont les résultats s'accordent entièrement avec ceux de mon premier travail; cette fois les combustions avaient été complétées à l'aide d'un courant d'oxygène gazeux.

I. $0^{gr},400$ ont donné 1,121 d'acide carbonique et 0,309 d'eau.
II. $0^{gr},400$ ont donné 1,1120 d'acide carbonique et 0,305 d'eau.
III. $0^{gr},385$ ont donné 1,076 d'acide carbonique et 0,307 d'eau.
IV. $0^{gr},544$ ont donné 1,533 d'acide carbonique et 0,426 d'eau.
V. $0^{gr},513$ ont donné 1,438 d'acide carbonique et 0,405 d'eau.
VI. $0^{gr},578$ ont donné 0,452 d'eau.

Ces analyses se traduisent ainsi en centièmes:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	76,4	76,4	76,2	76,8	76,5	"
Hydrogène.	8,5	8,5	8,8	8,7	8,8	8,68
Oxygène...	15,1	15,1	15,0	14,5	14,7	"

Il est impossible de déduire de ces nombres une formule

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXII, page 163.

plus simple que $C^{21}H^{28}O^{3}$; celle-ci exige

C^{21}..	1575	76,8
H^{28} .	175	8,5
O^{3} ..	300	14,7
	2050	100,0

On sait d'ailleurs que ce corps se décompose en partie quand on le distille ; cette circonstance s'accorde entièrement avec l'équivalent élevé que nous lui attribuons aujourd'hui (1). Au reste, la composition des dérivés de l'hellénine vient à l'appui de cette formule.

Lorsqu'on chauffe l'hellénine avec de la chaux potassée, il s'établit, à 250 degrés, un dégagement d'hydrogène très-abondant ; quand on dissout ensuite le résidu dans l'eau, et qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, il se précipite beaucoup de flocons jaunâtres, très-gluants, et qui viennent s'attacher aux parois du verre. Ces flocons constituent une résine particulière que je n'ai pu obtenir cristallisée, ni même assez pure pour la soumettre à l'analyse ; ils se dissolvent fort bien dans l'ammoniaque caustique, mais la solution les sépare de nouveau dès qu'on vient à la chauffer, de manière à chasser l'ammoniaque.

Action du chlore sur l'hellénine.

Dans mon précédent Mémoire, j'ai décrit un produit $C^{15}H^{20}Cl^{3}O^{2}$, obtenu en faisant passer du chlore sur de l'hellénine chauffée au bain-marie ; j'avais pris ce corps pour le produit d'une réaction incomplète, mais il m'est bien démontré aujourd'hui que c'est une substance définie qui se forme toujours, en premier lieu, par l'action du chlore sur l'hellénine. Toutefois il est nécessaire de changer la formule de ce corps chloré.

I. 0gr,310 avaient donné 0,596 d'acide carbonique et 0,156 d'eau.
II. 0gr,307 avaient fourni 0,593 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.
III. 0gr,246 avaient donné 0,305 de chlorure d'argent.

(1) D'après la notation généralement reçue (C = 37,5), notre formule se

Ces résultats correspondent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone...	52,4	52,6	"
Hydrogène.	5,6	5,8	"
Chlore	"	"	30,2

En admettant que 4 équivalents de chlore se fixent sur 1 équivalent d'hellénine, sans enlever d'hydrogène, on a

C^{21}..	1575	53,6
H^{14}..	175	5,9
Cl^{4}..	884	30,1
O^{3}...	300	10,4
	2934	100,0

Le carbone trouvé est un peu faible, mais ces analyses datent d'une époque où l'on se bornait à brûler les substances avec de l'oxyde de cuivre, sans y faire passer de l'oxygène gazeux.

Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'hellénine.

Lorsqu'on distille l'hellénine sur de l'acide phosphorique anhydre, il passe un hydrogène carboné liquide, auquel j'ai donné le nom d'*hellénène*. J'avais cru que l'acide phosphorique se bornait à enlever à l'hellénène les éléments de l'eau, mais il résulte de mes nouvelles analyses que telle n'est pas la réaction. En effet, l'hellénène parfaitement pur et sec renferme bien plus d'hydrogène qu'il n'en correspond à la formule de l'hellénine qui aurait perdu tout son oxygène à l'état d'eau; d'ailleurs il passe, dans cette réaction, de l'oxyde de carbone dont le dégagement m'avait échappé dans mes premières expériences.

I. 0gr,400 ont donné 1,212 d'acide carbonique et 0,372 d'eau.
II. 0gr,481 ont donné 1,566 d'acide carbonique et 0,450 d'eau.
III. 0gr,304 ont donné 1,001 d'acide carbonique et 0,276 d'eau.
IV. 0gr,465 ont donné 1,520 d'acide carbonique et 0,421 d'eau.

---

traduirait ainsi : $C^{14} H^{10} O^{2}$ et serait voisine de celle de la colophane et des corps gras.

Voici ces résultats, traduits en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	89,5	89,0	89,8	89,0
Hydrogène.	10,3	10,4	10,1	10,1

Si l'on adopte la formule $C^{19}H^{26}$ pour cet hydrogène carboné, sa formation aurait lieu d'après l'équation suivante :

$$C^{21}H^{28}O^{3} = 2CO + H^{2}O + C^{19}H^{26}.$$

Alors on aurait aussi

C^{19}..	1425,0	89,8
H^{26}..	162,5	10,2
	1587,5	100,0

A froid, l'acide sulfurique fumant n'agit point sur l'hellénène, on peut même se servir de cet acide pour dépouiller l'hydrogène carboné des dernières traces d'essence. Mais si l'on chauffe légèrement le mélange, l'hellénène finit par se dissoudre, et il se produit un liquide homogène d'un brun rouge. Étendu d'eau et saturé par du carbonate de baryte, ce liquide produit un sel auquel je donnerai le nom de *sulfohellénate de baryte;* il est extrêmement amer, fort soluble dans l'eau, et ne s'obtient pas sous forme régulière.

La solution peut être portée à l'ébullition sans se décomposer ; elle se dessèche, par l'évaporation, en une masse amorphe.

I. 0gr,421 de sulfohellénate séché à 100 degrés ont donné, par la calcination, 0,128 sulfate de baryte.

II. 0gr,335 du même ont donné 0,101 sulfate de baryte.

III. 0gr,755 ont donné 0,392 d'eau ; l'acide carbonique a été perdu.

Je n'ai pas eu assez de matière pour multiplier ces expériences.

Ces analyses conduisent aux rapports suivants :

	I.	II.	III.
Carbone...	"	"	"
Hydrogène.	"	"	5,9
Barium....	17,8	17,7	"

En appliquant à ce composé la loi de saturation des sels copulés, telle que je l'ai exposée dans mon *Précis*, t. I[er], p. 102, on trouve que la formule du sulfohellénate de baryte devra être

$$C^{19}\,(H^{26}\,Ba)\,SO^{3};$$

or, cette formule exige

C^{19}..	1450,00	"
H^{25}..	156,25	6,1
Ba ..	425,00	16,8
S ...	200,00	"
O^{3}...	300,00	"
	2521,25	

Il est à remarquer que mes analyses de l'hellénène s'accorderaient aussi avec la formule $C^{18}H^{24}$ (carbone, 90,0; hydrogène, 10,0); mais en adoptant celle-ci, on ne saurait comment déduire l'hellénène de l'essence d'aunée concrète.

Cette essence est d'ailleurs fort ingrate à l'étude; quoique fort bien définie elle-même, elle ne m'a pas donné un seul produit cristallisé; ensuite elle est très-rare, et les fabricants ne la livrent qu'à un prix exorbitant; tout cela m'a empêché de rendre ces recherches aussi complètes que je l'aurais voulu.

Voici, en résumé, les formules de l'hellénine et de ses dérivés :

	Ma notation.	Ancienne notation.
Essence d'aunée ou hellénine.	$C^{21}\,H^{28}\,O^{3}$	$C^{84}\,H^{56}\,O^{6}$
Corps chloré..................	$C^{21}\,H^{28}\,O^{3}\,Cl^{4}$	$C^{84}\,H^{56}\,O^{6}\,Cl^{8}$
Hydrogène carboné..........	$C^{19}\,H^{26}$	$C^{76}\,H^{52}$
Sel copulé.....................	$C^{19}\,(H^{25}\,Ba)\,SO^{3}$.	$C^{76}\,(H^{50}\,Ba)\,S^{2}\,O^{6}$.

DE L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE PROTOCHLORURE DE PLATINE;

PAR M. MICHEL PEYRONE.

Une dissolution de protochlorure de platine, obtenue par la décomposition de double sulfite de soude et de protoxyde de platine, de MM. Litton et Schnedermann, à l'aide de l'acide chlorhydrique, traitée avec un excès d'ammoniaque, me donna un précipité dans lequel on distinguait la présence de deux corps, l'un jaune, l'autre vert. La matière jaune étant légèrement soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, je parvins très-aisément à la séparer de la matière verte, qui ne se dissout point dans ces liquides; soumise à de nouvelles cristallisations, puis à l'analyse, elle m'a offert des résultats qui s'accordent avec la formule

$$Pt\,N\,H^3\,Cl.$$

	Calculé.		Trouvé.		
1 éq. de platine...	1233,26	65,23	64,94	"	"
1 éq. de nitrogène.	177,03	9,37	9,00	"	"
3 éq. d'hydrogène.	37,50	1,98	2,19	2,26	2,16
1 éq. de chlore....	442,65	23,42	"	"	"
	1890,47	100,00			

Comme on le voit, cette formule coïncide avec celle que M. Magnus attribue à son sel vert. C'est un fait qui n'a, à la vérité, rien d'extraordinaire; mais il n'est pas moins remarquable, quand on vient à mettre en parallèle les propriétés respectives de ces deux corps.

On sait que le sel de Magnus est insoluble dans l'eau et dans les acides sulfurique et muriatique. Cette substance y est bien peu soluble, mais enfin elle s'y dissout, et sans altération. On sait également que le sel vert se dissout dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, en donnant naissance aux remarquables séries découvertes par MM. Gros et Reiset. La substance jaune se dissout aussi dans ces

agents, mais beaucoup plus facilement, et en donnant naissance à des corps qui diffèrent sensiblement des précédents.

Sous l'influence de l'acide nitrique il se transforme tout entier, et sans laisser la moindre trace de platine pour résidu, en deux corps, dont un seul est cristallisable. Le premier est d'un jaune citron foncé, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et dans l'éther; il cristallise de ses dissolutions sous la forme de très-beaux octaèdres à base carrée. D'après deux dosages de platine que je fis, ce corps contiendrait environ 51 pour 100 de platine. Le second n'est pas probablement cristallisable : très-soluble dans l'éther, l'alcool et dans l'eau, il passe d'abord, par l'évaporation, à la consistance sirupeuse, puis il se présente sous la forme d'une masse amorphe d'un jaune citron qui, après avoir été redissoute et mise en présence des perchlorures de fer, de mercure et de platine, donne naissance à de nouveaux composés qui cristallisent parfaitement bien.

L'ammoniaque agit avec beaucoup plus d'énergie sur la substance jaune. Il suffit d'élever la température jusqu'à l'ébullition, pour en déterminer instantanément la dissolution : le corps qu'on retire de cette dissolution possède une composition égale, en centièmes, à celle du chlorure de M. Reiset; mais il s'en éloigne quand on le considère sous le point de vue de ses propriétés physiques.

L'acide sulfurique, à 1 équivalent d'eau, attaque à peine, à la température ordinaire, le corps jaune; mais dès qu'on vient à chauffer le mélange, une double décomposition a lieu; de l'acide sulfureux et de l'acide muriatique se dégagent, tandis qu'une substance brune tournant au jaune, décomposable par l'eau sous l'influence de l'ébullition, prend naissance.

Enfin, à une température de 270 degrés, il se décompose en sel ammoniac et en acide chlorhydrique libre; phénomène qu'on ne saurait expliquer qu'en admettant la formation passagère d'un véritable amidure de platine. J'ajoute encore que

cette substance jaune jouit de la propriété de se dissoudre dans les carbonates alcalins, ainsi que de céder tout son chlore aux sels solubles d'argent. Les composés qui en résultent sont très-solubles et ne semblent pas avoir la propriété de cristalliser. Je reviendrai très-prochainement sur ces produits.

La constitution de cette substance jaune est si simple, ses propriétés si caractéristiques, que je ne pouvais nullement douter de la possibilité de trouver une méthode qui pût nous permettre de nous la procurer à volonté. Je fis bien des efforts inutiles, mais enfin j'y parvins dès que je pus m'apercevoir que le sel vert n'est nullement le produit de l'action directe de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine, mais qu'il est, au contraire, un produit secondaire, ou, pour mieux dire, ultérieur de l'action du protochlorure de platine sur un composé soluble qui se forme toutes les fois que l'on verse, sur une dissolution bouillante et neutre de protochlorure de platine, un excès d'ammoniaque. C'est cette remarque qui me mit à même de me procurer à volonté ce corps jaune, que le hasard seul avait mis entre mes mains.

Une dissolution neutre de protochlorure de platine obtenu par la calcination directe du perchlorure, chauffée à environ 100 degrés et traitée ensuite avec un grand excès de carbonate d'ammoniaque, donne naissance aux phénomènes suivants : la dissolution, d'abord d'un beau rouge grenat, devient peu à peu jaune, puis il ne tarde pas à se former une substance verdâtre tournant au noir. Si l'on jette à ce moment-là le tout sur un filtre, on aura à peu près rempli toutes les conditions que cette opération demande. La liqueur qui passe au travers du filtre laisse, au contact des parois froides du récipient, déposer une substance jaune si soluble dans le carbonate ammoniacal, qu'elle finirait par s'y dissoudre entièrement si l'on n'avait pas le soin d'écarter rapidement les eaux mères. Je suppose qu'on pourrait éviter cet inconvénient en faisant

usage d'un agent qui, tout en paralysant l'action de l'ammoniaque, ne pût altérer en aucune manière la nature de la substance. L'acide muriatique, très-étendu d'eau, remplirait, à mon avis, toutes ces conditions.

La substance, ainsi obtenue, n'est pas encore pure : elle est d'ordinaire souillée de deux autres corps verdâtres, dont il est, au reste, facile de la débarrasser. Comme l'un de ces corps est insoluble, tandis que l'autre se dissout, au contraire, beaucoup mieux que la substance jaune, il suffit de dissoudre à chaud le mélange, de filtrer et de décanter ensuite les eaux mères pour obtenir la substance pure.

Dans cet état elle jouit, sauf la couleur qui s'approche de l'orange, et sa solubilité dans l'eau, qui est beaucoup plus grande, de toutes les propriétés que nous avons trouvées dans la substance dont il a déjà été question.

Les analyses que j'ai exécutées de cette substance desséchée à 100 degrés m'ont donné 65,17 de platine, 2,17 d'hydrogène et 23,32 de chlore pour 100. Ces nombres s'accordent parfaitement avec les nombres calculés de la formule

$$Pt\,N\,H^3\,Cl.$$

Plus loin, on verra qu'on peut se procurer la même substance par un procédé bien plus facile, et qui prouve jusqu'à l'évidence que c'est bien là la formule qui lui convient.

J'arrive maintenant à un autre corps qu'on rencontre constamment dans les eaux mères de la substance jaune. On pourrait le retirer de ce milieu assez facilement ; mais comme il se trouve mêlé à une grande quantité de sel ammoniac, dont la dissolubilité est, à peu de différence près, la même, il vaut mieux le précipiter à l'aide de l'alcool. Le précipité ainsi obtenu, et bien lavé à l'alcool, nous offre un corps qui se dissout très-facilement dans l'eau. La dissolution, après une évaporation convenable, laisse déposer des aiguilles incolores et si transparentes, qu'elles semblent

nous offrir toutes les garanties de la pureté; mais malheureusement il n'en est pas ainsi; ces aiguilles retiennent presque toujours des traces d'une autre substance jaune dont il est excessivement difficile de les débarrasser. Il paraît que ces deux substances ont la propriété de cristalliser ensemble. Ce qui tend à prouver ce fait, c'est que des aiguilles incolores et bien transparentes laissent, quand on les évapore sur un bain d'eau jusqu'à siccité, toujours entrevoir des traces de ladite substance. On pourrait bien se demander s'il ne s'agit pas là d'un produit de décomposition; mais une expérience faite dans le but de résoudre cette question, me porte plutôt à croire le contraire. La voici : je dissous un mélange bien évident de ces deux substances, et après avoir convenablement évaporé la dissolution, je verse dessus, goutte à goutte, de l'alcool absolu; je précipite ainsi la presque totalité de mon mélange sous la forme d'aiguilles très-petites, mais incolores et transparentes : soumises au microscope, elles ne laissent entrevoir aucune trace de la substance en question. Cette circonstance me rendit l'étude de ce corps excessivement longue et difficile : je dois dire que ce n'est qu'en usant de quelques artifices que je parvins à me procurer une substance qui me fournit à l'analyse des résultats satisfaisants.

Voici comment je m'y suis pris :

Je soumis une dissolution de cristaux tout à fait incolores et bien transparents, sur un bain d'eau, à une évaporation très-lente. D'abord je vis qu'à un certain degré de concentration, de petites aiguilles commençaient à se déposer sur les parois de la capsule; j'éloignai rapidement ma dissolution du foyer, et je l'abandonnai, dans un lieu tranquille, au refroidissement. Au bout de quelques instants la liqueur se couvrit d'une quantité considérable d'aiguilles de toute beauté, dont la base adhérait aux bords de la capsule : circonstance qui me permit de décanter la liqueur avec la plus grande facilité. Les aiguilles ainsi obtenues possèdent un

éclat remarquable, et au microscope se montrent parfaitement régulières, en sorte qu'on n'a qu'à les presser entre des feuilles de papier joseph, et à les dessécher ensuite à 100 degrés pour pouvoir les soumettre à l'analyse.

Les résultats que j'obtins s'accordent avec la formule

$$Pt\,N^2\,H^6\,Cl.$$

	Calculé.		Trouvé.	
1 éq. de platine . .	1233,26	58,58	58,18	58,52
2 éq. de nitrogène.	355,06	16,83	"	"
6 éq. d'hydrogène .	73,00	3,56	3,83	3,79
1 éq. de chlore . . .	442,65	21,03	20,81	20,90
	2104,97	100,00		

Le corps, à l'état de poussière, est blanc comme de la neige; à l'état cristallin il se présente sous la forme d'aiguilles à quatre faces, cassantes, parfaitement incolores, et aussi transparentes que le cristal de roche le plus pur. Il est neutre au papier réactif, et possède une saveur saline bien prononcée. Excessivement soluble dans l'eau, il l'est très-peu dans l'alcool ordinaire, et pas du tout dans l'alcool absolu. Mis en présence des carbonates alcalins, il commence, même à la température ordinaire, à subir une légère réaction, phénomène qui s'accomplit d'une manière bien rapide dès qu'on vient à soumettre le mélange à une température de 40 à 50 degrés : des chlorures alcalins d'une part, de l'autre, un carbonate à base de platine

$$Pt\,N^2\,H^6\,O$$

sont les seuls produits qu'on remarque dans cette réaction.

Mis en présence du protochlorure de platine, mon corps blanc donne naissance au sel vert de Magnus, réaction qui s'explique par l'équation suivante :

$$\underbrace{Pt\,N^2\,H^6\,Cl}_{\text{Corps blanc}} + Pt\,Cl = \underbrace{2\,(Pt\,N\,H^3\,Cl)}_{\text{Sel vert de Magnus.}}$$

Plus loin on verra comment on peut envisager la constitution de ce corps.

Sous l'influence d'un amalgame de potassium, il subit une décomposition remarquable ; il se forme du chlorure de potassium et une poussière noire qui renferme du mercure, du platine, et une grande quantité d'ammoniaque. Je regrette de ne pas avoir eu le temps nécessaire pour soumettre à un examen plus rigoureux ce phénomène. Il est probable que la réaction se passe de la manière suivante :

$$PtN^2H^6Cl + HgK = PtN^2H^6Hg + KCl.$$

Le composé PtN^2H^6, combiné au mercure, jouerait ainsi le rôle d'un véritable métal. C'est là une hypothèse que j'émets, mais tout porte à croire qu'elle est vraie.

Enfin soumet-on le même corps à l'action des acides sulfurique, nitrique, oxalique, etc., il se forme une série de sels dans lesquels on ne rencontre aucune trace de chlore. Cette réaction n'a, à la vérité, rien d'extraordinaire, et s'explique d'une manière très-simple en faisant intervenir 1 équivalent d'eau :

$$PtN^2H^6Cl + SO^3, HO = PtN^2H^6O, SO^3 + HCl.$$

On s'explique de la même manière la formation du nitrate, de l'oxalate, etc. Mais avant de passer à l'étude de cette série de sels, il me reste encore à ajouter deux mots sur une des propriétés les plus remarquables que possède ce corps blanc.

J'ai déjà remarqué plus haut que le corps blanc n'est qu'un produit de l'action de l'ammoniaque sur la substance jaune, et que si on vient à le mettre en présence du protochlorure de platine, il se forme du sel de Magnus dont la composition en centièmes est égale à celle de la substance jaune. Ces faits, joints au dégagement d'ammoniaque qu'on observe toutes les fois qu'on soumet à la chaleur le corps blanc, m'engagèrent à essayer s'il était possible de me pro-

curer la même substance jaune, en décomposant le corps blanc sous l'influence de la chaleur. J'introduisis à cet effet une certaine quantité de substance dans un tube que je plongeai ensuite dans un bain d'huile dans lequel se trouvait suspendu un thermomètre; j'élevai ensuite graduellement la température du bain à 220 degrés. Un abondant dégagement d'ammoniaque pure, qui alla en augmentant jusqu'à la température de 240 degrés, eut lieu. Après quelques minutes le dégagement ayant cessé, sans que je pusse apercevoir d'autres produits de décomposition, je dissolvis la poussière jaune qui se trouvait dans mon tube, à l'aide de l'eau bouillante, et je versai le tout sur un filtre. La liqueur filtrée laissa déposer des petits cristaux jaunes dont il me fut impossible de reconnaître la forme, avec le microscope. Ce corps, soumis à une nouvelle cristallisation, me donna à l'analyse 63,11 de platine et 2,10 d'hydrogène pour 100.

Ces nombres s'accordent si bien avec la formule

$$PtN^2H^6Cl,$$

que je crois pouvoir me dispenser de pousser plus loin mes analyses, d'autant plus que ce corps partage toutes les propriétés physico-chimiques qui sont propres à la substance jaune dont il a été question plus haut.

Des expériences particulières m'ayant appris que cette substance ne se décompose qu'au delà de 270 degrés, on peut concevoir facilement que la préparation de cette substance, même en grand, devienne excessivement facile. Aussi il suffit de réduire en poussière le corps blanc et de le soumettre ensuite sur un bain de sable à la température de 220 à 270 degrés, pour en obtenir la réduction. On peut même aller au delà de cette température, pourvu qu'on ait le soin de remuer successivement la substance avec un pilon, et de l'éloigner du bain dès qu'on voit apparaître des vapeurs de sel ammoniac. On peut, de cette manière, se procurer

de grandes quantités de cette substance, sans avoir à craindre beaucoup de perte; car, en résumé, le dégagement d'ammoniaque et l'apparition des vapeurs de sel ammoniac constituent le meilleur et le plus sûr thermomètre que l'on puisse suivre dans cette opération.

Je dois encore ajouter qu'on obtient la même substance jaune toutes les fois qu'on évapore jusqu'à siccité une dissolution du corps blanc ou du corps de M. Reiset, en présence d'une grande quantité d'acide chlorhydrique. Il se forme, dans ce cas, du sel ammoniac, et une substance jaune qui m'offrit à l'analyse 64,96 de platine et 2,20 d'hydrogène pour 100.

Je n'insisterai pas, quant à présent, sur le fait remarquable de synthèse et d'analyse que nous offrent réciproquement la substance jaune et le corps blanc; j'y reviendrai après avoir exposé les faits qui me restent à décrire.

Je commencerai par les sels qu'on obtient quand on vient à mettre le corps blanc en présence des acides.

Sulfate à base de platine.

$Pt N^2 H^6 O, SO^3$.

La formation de ce sel est très-simple : il prend naissance toutes les fois qu'on met en présence d'une dissolution froide du corps blanc, de l'acide sulfurique d'une concentration moyenne. Après chaque goutte, qu'on verse dans la dissolution, on voit se former une quantité considérable de petites écailles d'un éclat et d'une beauté remarquables. Ces petits cristaux, qui jouissent à un haut degré de la propriété de décomposer la lumière, et qui ont beaucoup de ressemblance avec ceux de la cholestérine, représentent très-probablement un sel à 2 équivalents d'acide; je dis *très-probablement*, car leur existence n'est, pour ainsi dire, possible que dans le milieu où ils prennent naissance. Je fis tout mon possible pour les obtenir à l'état pur, mais sans suc-

cès, à cause de la propriété qu'ils possèdent de céder une partie de leur acide à l'alcool, et bien plus facilement à l'eau. Les nombreuses analyses que j'en fis ne me conduisirent à aucun résultat satisfaisant, si ce n'est qu'elles me laissèrent la conviction profonde de l'existence d'un sel acide, ainsi que de l'impossibilité de l'obtenir pur. Alors je me bornai au sel neutre, dont la préparation ne présente aucune difficulté. Il suffit de dissoudre les écailles en question à la faveur de l'eau bouillante, pour en obtenir la plus grande partie à l'état neutre. Or, comme celui-ci est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'est le sel acide, il en résulte que par le seul refroidissement le sel neutre se dépose sous la forme de petits octaèdres parfaitement réguliers. Soumis à une nouvelle cristallisation, ces cristaux m'offrirent des résultats analytiques qui s'accordent avec la formule

$$Pt\,N^2\,H^6\,O,\ SO^3.$$

	Calculé.		Trouvé.	
1 éq. de platine...	1233,26	54,48	54,33	54,42
2 éq. de nitrogène.	354,06	15,64	"	"
6 éq. d'hydrogène.	75,00	3,31	3,59	3,41
1 éq. d'oxygène...	100,00	4,43	"	"
1 éq. d'ac. sulfur.	501,18	22,14	22,33	22,20
	2263,50	100,00		

Ce sel, réduit en poudre, offre la blancheur de la neige ; il se sépare de ses dissolutions sous la forme de cadrats octaèdres à base carrée, incolores et tout à fait transparents, capables d'acquérir une grosseur telle qu'on pourrait en mesurer les angles avec la plus grande facilité, d'autant plus que les facettes respectives sont d'ordinaire très-nettes et bien formées. Il est soluble dans cinquante à soixante fois son poids d'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide, et presque insoluble dans l'alcool ordinaire, et il est parfaitement neutre au papier réactif. Il se dissout dans l'a-

cide sulfurique étendu, et pour peu que l'on concentre la liqueur, il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de petites écailles dont il a été question. Pousse-t-on plus loin la concentration, on ne tarde pas à voir apparaître une masse de petites aiguilles de couleur rouge de sang. Je me suis donné beaucoup de peine pour isoler ces cristaux, mais en vain; en présence de l'humidité de l'air, ils repassent à l'état d'écailles, phénomène qui s'accomplit avec une rapidité extrême quand on vient à les mettre en présence de l'eau. Enfin, si l'on concentre davantage encore, tout le sel se change en une substance noire qui se décompose, sous l'influence de l'eau, en platine métallique, etc.

Nitrate à base de platine.

$$Pt\,N^2\,H^6\,O,\ N\,O^5.$$

On prépare ce sel en suivant la marche que je viens de décrire à l'occasion du sulfate. Quand on verse de l'acide nitrique concentré sur une dissolution froide du corps blanc, de petites aiguilles incolores se précipitent. Ces aiguilles, lavées avec de l'alcool et redissoutes dans l'eau bouillante, laissent, après une évaporation convenable, déposer, par le refroidissement, des petites tablettes légèrement flexibles, incolores et parfaitement transparentes. Soumises à l'analyse, elles me fournirent des nombres qui conduisent à la formule

$$Pt\,N^2\,H^6\,O,\ NO^5.$$

	Calculé.		Trouvé.	
1 éq. de platine...	1233,26	50,55	50,28	50,38
3 éq. de nitrogène.	531,09	21,77	"	"
6 éq. d'hydrogène.	75,00	3,07	3,26	"
6 éq. d'oxygène ..	600,00	24,61	"	"
	2439,35	100,00		

Ce sel est à peu près soluble dans dix fois son poids d'eau

bouillante; sous l'influence de la chaleur, il fuse comme de la poudre à canon; de là il s'ensuit que les déterminations du platine doivent être exécutées dans un tube de la longueur au moins de 1 décimètre. Les autres propriétés que ce corps possède sont si remarquables, que je me propose d'en faire une étude toute particulière et bien approfondie, de sorte que je me bornerai maintenant à les passer rapidement en revue.

Soumis à la chaleur sous l'action combinée de l'acide nitrique et de l'alcool, des phénomènes complexes ont lieu; tandis qu'une vapeur excessivement irritante, qui attaque les glandes lacrymales et l'organe olfactif d'une manière insupportable, se dégage, une poussière blanche tournant au jaune se dépose. Cette poussière, qui est entièrement insoluble dans l'eau, se dissout très-aisément dans l'acide nitrique, en donnant naissance à un corps cristallisable, très-soluble, et qui ne semble avoir rien de commun avec ceux des corps que j'ai eu déjà l'occasion de signaler. Cette substance, de la pureté de laquelle je n'oserais répondre, contient 46,5 de platine et 2,9 d'hydrogène pour 100. J'ajouterai que la vapeur irritante en question possède la propriété de précipiter le nitrate, dissous dans de l'acide nitrique étendu, sous la forme d'un corps bleu si beau, qu'on pourrait le confondre avec de l'outremer artificiel.

Je me suis assuré que l'acide oxalique pur, comme la plupart des autres acides combinés aux alcalis, donne, avec le corps blanc, une série de sels dans lesquels on ne rencontre pas la moindre trace de chlore. Ce sont là des phénomènes de double décomposition pure et simple, et qui suivent les lois générales de l'affinité.

Mon corps blanc présente donc non-seulement la composition en centièmes, mais encore presque toutes les propriétés du radical de M. Reiset. Il n'est autre chose que

la combinaison chlorurée correspondante aux sulfate, nitrate, oxalate, etc., et se comporte, en présence des acides sulfurique, nitrique, oxalique, etc., comme un grand nombre de chlorures qu'il serait inutile de signaler. Le chlorure n'est pas seulement décomposé par les acides mentionnés ; il l'est encore toutes les fois qu'on le met en présence d'un corps qui, en se combinant à la base platinique, donne naissance à un composé moins soluble que le chlorure. L'iode métallique et le mellonure de potassium, par exemple, décomposent avec la plus grande facilité ce chlorure, en donnant naissance à un mellonure et à un iodure correspondant.

En conséquence, comme radical de la série que je viens de décrire, on ne peut considérer que le corps

$$PtN^2H^6$$

que je crois avoir obtenu à l'état d'amalgame, et les sels de ce radical doivent être représentés par la formule

$$PtN^2H^6O, A,$$

dans laquelle A peut, à l'aide de quelques artifices, être remplacé par un acide quelconque.

Maintenant il serait inutile de faire remarquer que les formules par lesquelles je dus représenter mes sels, se trouvent coïncider avec celles que M. Berzelius, dans son Rapport annuel pour l'année 1842, attribua à la série de sels découverte par M. Reiset.

Ce fait me parut si étrange, surtout après l'examen comparatif que je fis de ces deux corps, que je ne pus m'empêcher de répéter une partie du travail de M. Reiset. Je me hâte de dire que les résultats de mes analyses s'accordent, d'une manière bien flatteuse pour moi, avec les formules de M. Reiset.

Avant d'entrer dans les détails qni concernent cette partie

de mon travail, je demande à dire quelques mots sur la préparation du sel de Magnus, ainsi que du chlorure de M. Reiset, qui en dépend, car ces notions préliminaires se trouvent liées, d'une manière si étroite, à quelques-unes des questions que j'aurai à poser, qu'il me serait impossible de les passer sous silence.

Que l'on se rappelle maintenant les détails sur lesquels j'insistais, à dessein, lorsqu'il était question de la préparation directe de la substance jaune, et l'on aura tout de suite une idée claire, nette, sur la formation du sel vert de Magnus. Je remarquai que ce sel est bien loin d'être le produit immédiat de l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine. La formation de la substance jaune, et le chlorure blanc qui en dérive quand on vient à la soumettre à l'action ultérieure de l'ammoniaque, me semblent mettre ce fait hors de doute. Or, ceci admis, il en découle tout naturellement que le sel de Magnus n'est que le produit de la combinaison pure et simple de mon corps blanc avec le protochlorure de platine,

$$\underbrace{Pt\,N^2\,H^6\,Cl}_{\text{Chlorure blanc.}} + Pt\,Cl = \underbrace{2\,Pt\,N\,H^3\,Cl}_{\text{Sel de Magnus.}}$$

Ainsi, la marche à suivre dans la préparation du sel vert devient très-claire et très-simple : on n'a qu'à verser du protochlorure de platine neutre, par petites portions, dans les eaux mères de la substance jaune, pour l'engendrer immédiatement.

Le sel vert ainsi obtenu et bien lavé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace de sel ammoniac, est très-propre à la préparation des sels de M. Reiset. Il suffit de l'introduire dans un ballon et de le soumettre, sous l'influence de la chaleur, à l'action continue de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il se soit entièrement dissous. Après cette opération, il suffit d'évaporer la dissolution jusqu'à sec, et de reprendre le résidu

par l'eau froide, pour obtenir une dissolution qui, après avoir été filtrée et convenablement évaporée, laisse, par le refroidissement, déposer des aiguilles à quatre faces, qui n'ont d'ordinaire besoin que d'être soumises à une nouvelle cristallisation, pour acquérir tout le degré de pureté voulu. A l'état pur, ces aiguilles sont d'un jaune paille très-pur et parfaitement transparentes. La préparation du corps de M. Reiset n'offre aucune difficulté; mais il ne faut pas croire que l'on puisse, comme dans la plupart des cas, remplacer dans cette opération l'ammoniaque par du carbonate d'ammoniaque. Il est bien vrai que le sel vert se dissout presque aussi bien sous l'influence de cet agent, mais les résultats ne sont pas, à beaucoup près, aussi nets. En raison même de l'action que le carbonate exerce sur le chlorure déjà formé, il en résulte une poussière qui fait effervescence sous l'influence des acides, et dont il est excessivement difficile de se débarrasser.

Le corps de M. Reiset, soumis à l'analyse, m'offrit des résultats qui correspondent avec la formule

$$Pt\,N^2\,H^6\,Cl.$$

Comme ce corps, à l'exception de sa couleur, qui est toujours plus ou moins jaune paille, et de sa solubilité, qui est un peu moins grande dans l'eau et dans l'alcool, partage non-seulement la composition, mais encore presque toutes les propriétés de mon chlorure blanc, je ne m'y arrêterai pas davantage; je passerai tout de suite aux analyses du sulfate et du nitrate.

Sulfate à base de platine de M. Reiset.

$$Pt\,N^2\,H^6\,O, SO^3.$$

J'obtiens ce sel sous la forme de cadrats octaèdres, toujours légèrement colorés en jaune, mais parfaitement transparents, en versant tout simplement sur le chlorure

de M. Reiset de l'acide sulfurique d'une concentration moyenne, et en redissolvant les écailles que l'on obtient dans de l'eau bouillante. Cette méthode me semble préférable à celle de l'auteur, qui consiste, comme je le disais au commencement de ce Mémoire, à traiter le radical avec le sulfate d'argent. Comme le sel que j'obtins ne renferme plus la moindre trace de chlore, et que sa composition s'accorde parfaitement avec le sulfate de M. Reiset, il s'ensuit que l'action combinée de l'acide sulfurique, et de l'argent, n'est nullement nécessaire à la production de ce sel.

L'analyse me fournit des nombres qui s'accordent avec la formule

$$Pt N^3 H^6 O, SO^3.$$

Nitrate à base de platine de M. Reiset.

$$Pt N^3 H^6 O, NO^5.$$

Je suivis le même procédé dans la préparation de ce sel. Je traitai tout simplement le chlorure de M. Reiset avec de l'acide nitrique. Les cristaux que j'obtins ainsi, après les avoir soumis à de nouvelles cristallisations, m'offrirent des propriétés tout à fait analogues à celles de mon nitrate blanc, sauf la teinte légèrement jaune qui les accompagne partout et toujours.

De mes résultats analytiques, je déduis la formule

$$Pt N^3 H^6 O, NO^5.$$

	Calculé.		Trouvé.	
1 éq. de platine...	1233,26	50,55	50,32	50,54
3 éq. de nitrogène.	531,09	21,77	21,68	"
6 éq. d'hydrogène.	75,00	3,07	3,21	3,20
6 éq. d'oxygène...	600,00	24,61	"	"
	2439,35	100,00		

En traitant, d'après la méthode de M. Reiset, une dissolution du sulfate avec de la baryte caustique, j'obtins,

après quelques tâtonnements, une liqueur dans laquelle les réactifs ne décelaient plus la moindre trace d'acide sulfurique, ni de baryte. La liqueur, ainsi obtenue, jouit d'une causticité remarquable; portée sur la langue, elle y détermine une tache rouge égale à celle qu'y excitent la potasse et la soude. Elle réagit sur les papiers réactifs à la manière des alcalis, et précipite, comme ceux-ci, l'oxyde d'argent de ces dissolutions salines; mise en contact avec les acides, elle s'y combine en donnant naissance à des sels respectifs. Très-soluble dans l'eau, elle l'est moins dans l'alcool. Elle possède, néanmoins, la propriété de cristalliser de ces deux dissolutions. Elle s'empare avec tant d'avidité de l'acide carbonique de l'air, qu'il est presque impossible de se la procurer tout à fait exempte de cet acide, quand on n'a pas à sa disposition des instruments qui tiennent parfaitement le vide. Les analyses que je fis de cette base me donnèrent 62,68 de platine, 3,77 d'hydrogène, et l'énorme quantité de 11,64 pour 100 d'acide carbonique. Je tentai alors de l'évaporer et de la dessécher dans une atmosphère d'hydrogène, mais ce moyen ne me réussit pas non plus; cette base a toujours, pendant cette opération, subi un degré de décomposition bien sensible. Les faits consignés dans ce Mémoire démontrent, jusqu'à l'évidence, l'existence de deux corps, l'un jaune, l'autre vert, dont la composition, en centièmes, est la même, et qui, de plus, se comportent de la même manière sous l'influence de l'ammoniaque. Tous les deux donnent naissance à deux corps, l'un toujours blanc, l'autre toujours jaune, dont la composition, en centièmes, est encore exactement la même.

Comment peut-on envisager ces deux corps? S'agirait-il d'une seule et même substance dont la différence ne consisterait que dans la couleur, ou bien s'agit-il de deux corps différents? En d'autres termes, mon corps jaune et le corps vert de M. Magnus peuvent-ils être considérés comme deux corps dont la constitution moléculaire est la

même? Dans le cas négatif, comment doit-on envisager la constitution de ses dérivés?

Ce sont là des questions bien délicates que je n'ai certainement pas la prétention de résoudre d'une manière absolue, surtout dans l'état actuel de mon travail, qui est bien loin d'être complet. Toutefois je ne chercherai pas à me mettre à l'abri de l'isomérisme, qui est, à mon avis, un nom vain et sans valeur. J'exposerai en conséquence, et sans réserve, l'opinion qui me paraît la plus probable, et qui, au reste, s'appuie sur des faits dont il serait difficile de contester la valeur.

Je crois avoir démontré que ma substance jaune est le seul produit immédiat qui se forme quand on vient à faire agir l'ammoniaque sur le protochlorure de platine, et que, par contre, le sel vert de Magnus n'est que le produit secondaire qui résulte de l'action du protochlorure de platine sur mon chlorure blanc. Ceci admis, il devient excessivement probable que le sel de Magnus n'est qu'un composé particulier résultant de l'union pure et simple d'une molécule de mon chlorure blanc avec une molécule de protochlorure de platine,

$$Pt\,N^2H^6\,Cl + Pt\,Cl,$$

ou, si l'on veut, un double chlorure. Ce corps, en s'assimilant 2 équivalents d'ammoniaque, se transformerait dans le corps de M. Reiset, qui pourrait être représenté par

$$Pt\,N^2H^6\,Cl,\ Pt\,Cl + 2\,N\,H^3.$$

Cette hypothèse me paraît la plus probable, et la seule qui puisse nous expliquer la formation successive de tous ces corps d'une manière satisfaisante. Quoi qu'il en soit, je crois qu'une étude plus approfondie des propriétés respectives de ces corps pourra, plus tard, nous permettre de résoudre cette question.

Maintenant, deux mots encore sur une nouvelle série de corps dont il me reste à faire l'étude, et qui me semble mériter l'attention des chimistes. Quand on dirige un cou-

rant d'acide sulfureux dans une dissolution de chlorure de platine, jusqu'à ce que la dissolution ne donne plus de trace de précipité avec le sel ammoniac, et qu'on abandonne ensuite le flacon, bien bouché, à lui-même pendant quelques jours, on obtient une dissolution qui, traitée par l'ammoniaque, donne naissance à trois corps au moins, dans lesquels le chlore se trouve remplacé par de l'acide sulfureux.

Un de ces corps est à peu près insoluble dans l'eau, l'autre s'y dissout plus facilement, et cristallise, par le refroidissement, sous la forme de petites aiguilles incolores et parfaitement transparentes, qui se groupent sur les parois du vase de manière à former de petites étoiles de la plus grande beauté. La troisième, enfin, est très-soluble dans l'eau, elle ne jouit pas de la propriété de cristalliser; il se dépose, quand on évapore la dissolution, sous la forme d'une poussière blanche.

Tous ces corps, mis en conctact de l'acide chlohydrique, perdent leur acide sulfureux, et les chlorures qui en résultent ne semblent avoir rien de commun avec les combinaisons chlorées dont il a déjà été question. Les deux premiers se transforment en deux corps très-solubles dans l'eau, et cristallisent parfaitement bien. Les cristaux du premier sont d'un jaune citron bien décidé, et jouissent d'un éclat remarquable; ceux du second tournent à l'orange. Le troisième se dépose sous la forme d'une poussière jaune ayant beaucoup d'analogie avec ma substance jaune. Je reviendrai bientôt sur ce sujet.

Le travail qui forme l'objet de ce Mémoire a été entièrement exécuté au laboratoire de M. Liebig. Je n'ai pas besoin de dire qu'il m'a sans cesse aidé de ses conseils. Qu'il me soit donc permis de lui témoigner publiquement toute ma reconnaissance.

ANALYSE DU FUMIER ;

PAR M. HENRI BRACONNOT.

M. de Dombasle, persuadé, avec les cultivateurs, que le fumier est le pain des plantes, m'a témoigné plusieurs fois le désir de connaître exactement les substances constituantes de cet engrais, afin de se rendre compte de l'influence qu'elles peuvent avoir pour activer et nourrir la végétation. Peu de temps avant sa mort, il me proposa de faire l'analyse du fumier, réduit, par suite d'une fermentation avancée, en masse pâteuse, brune-noirâtre, que les cultivateurs désignent sous le nom de *beurre noir*, auquel ils attribuent une grande puissance fertilisante sur les sols légers. C'est pour remplir le vœu de notre habile agronome, que j'ai soumis le fumier dit *beurre noir* aux recherches suivantes.

Ce fumier provenant d'une ferme a été délayé, avec une suffisante quantité d'eau pure, dans un mortier de verre. J'ai filtré afin de séparer les parties solubles dans l'eau de celles qui ne l'étaient pas ; un liquide brun foncé a passé avec lenteur : je le désignerai sous le nom de *jus de fumier*. Il contient une quantité variable de carbonate d'ammoniaque que l'on peut obtenir par la distillation. Les acides forment dans le jus de fumier des précipités bruns abondants, tandis que la liqueur qui s'en sépare est presque entièrement décolorée.

J'ai versé de l'acide nitrique, en léger excès, dans du jus de fumier, et après avoir séparé par le filtre le dépôt coloré de la liqueur presque incolore ; celle-ci, essayée avec les réactifs, s'est à peine troublée par l'oxalate d'ammoniaque et par le chlorure barytique, mais le nitrate d'argent y a formé un précipité de chlorure d'argent. Un excès d'eau de chaux y a produit un léger précipité floconneux que j'ai reconnu pour du phosphate de chaux. Une portion

du même liquide presque incolore, évaporé, a fourni des cristaux de nitrate de potasse mélangé de nitrate d'ammoniaque. Le jus de fumier, précipité par l'acide tartrique et filtré, produit, pendant les progrès de son évaporation, une quantité notable de bitartrate de potasse mélangé de bitartrate d'ammoniaque.

Pour isoler les substances contenues dans le jus de fumier, j'ai évaporé celui-ci jusqu'en consistance de miel; j'ai traité avec de l'alcool à 32 degrés Baumé qui n'a pris qu'une légère couleur jaunâtre, tandis qu'une matière noire abondante a refusé de s'y dissoudre. Cette dernière sera examinée dans un instant. La liqueur alcoolique, réduite par la chaleur en consistance sirupeuse, a fourni, par l'évaporation spontanée, des cristaux de chlorure de potassium, et une eau mère brunâtre, moussant très-fortement, comme une dissolution de savon par l'insuflation avec un tube. Cette eau mère, assez fortement alcaline, renfermait, en effet, un véritable savon avec excès de potasse et d'ammoniaque en partie carbonaté. L'acide sulfurique affaibli y a produit une assez vive effervescence et en a précipité une matière grasse jaunâtre, très-divisée, laquelle, recueillie et lavée, ressemblait à de la cire. Je reviens à la matière noire du jus de fumier évaporé, qui a refusé de se dissoudre dans l'alcool. Elle constituait la presque totalité des substances solubles du fumier.

Cette matière desséchée est noire, fragile et inaltérable à l'air. L'eau froide la dissout facilement en reproduisant une liqueur brune foncée qui rappelle en bleu le papier de tournesol rougi et qui est précipité par l'eau de chaux, l'eau de baryte et par les sels terreux et métalliques solubles.

La même matière, chauffée au rouge dans un creuset, laisse un charbon qui brûle difficilement. Il reste enfin une masse fondue qui a les caractères du carbonate de potasse.

Traitée par la potasse, elle exhale une odeur d'ammoniaque. D'après ce qui précède, on peut déjà conclure que la matière noirâtre du jus de fumier, insoluble dans l'alcool, résulte

de la combinaison de la potasse et d'une petite quantité d'ammoniaque avec un acide brun. Voici ses propriétés : précipité de la combinaison dont je viens de parler, ou du jus de fumier par le moyen d'un acide et bien lavé, il rougit le tournesol. Desséché, il est noir, fragile et a l'éclat du jaïet ; dans cet état, l'eau n'a aucune action sur lui ; mais hydraté, il communique à ce liquide une légère couleur brunâtre. L'alcool ne montre aucune disposition pour le dissoudre ; seulement, lorsqu'il a été précipité immédiatement du jus de fumier, il lui enlève une petite quantité de matière grasse. Exposé au feu sur une lame d'argent, il noircit ce métal par la présence d'un peu de soufre, brûle avec flamme, et laisse une cendre jaune d'ocre. Il se dissout avec une extrême facilité dans les alcalis affaiblis dont il sature les propriétés. Il passe aussi dans le bicarbonate de potasse qu'il décompose. La dissolution de cet acide dans un excès d'ammoniaque m'a donné, par l'évaporation à sec, une combinaison ammoniacale avec excès d'acide, très-soluble dans l'eau froide, rougissant le papier bleu de tournesol, de laquelle la potasse dégage l'ammoniaque. Le même acide est soluble dans l'acide acétique, surtout à l'aide de la chaleur. A froid, il se dissout dans l'acide nitrique qu'il colore en brun foncé ; l'eau versée dans cette liqueur y forme un précipité rouge de kermès. Si la dissolution nitrique est soumise à l'action de la chaleur, il en résulte du jaune amer qui précipite faiblement la colle de poisson. L'acide brun du fumier fournit à la distillation une huile brune pyrogénée, soluble dans les alcalis, et un liquide aqueux alcalin qui fait effervescence avec les acides et contient du carbonate d'ammoniaque.

Le résidu charbonneux de cette distillation, calciné convenablement avec de la potasse et traité par l'eau, a fourni une lessive de laquelle l'acide chlorhydrique a dégagé un peu d'hydrogène sulfuré ; le sulfate ferrique y a produit ensuite un précipité de bleu de Prusse. D'après les propriétés que

je viens d'exposer de l'acide brun du fumier, on voit qu'il diffère de l'acide ulmique, puisqu'il paraît contenir beaucoup d'azote, et que d'ailleurs il est tout à fait insoluble dans l'alcool; je ne puis le comparer qu'à l'acide azulmique de P. Boullay, qui, au reste, ne me paraît pas toujours identique avec la substance noirâtre provenant de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique, substance dont les propriétés acides ont été contestées par M. Thenard. Au surplus, je n'oserais assurer que l'acide brun du fumier ne contient pas aussi un peu d'acide ulmique.

Il me reste à examiner la portion insoluble dans l'eau du fumier beurre noir. J'ai délayé avec de l'eau une quantité déterminée de ce fumier, il s'en est séparé d'abord du sable quartzeux grossier. Le mélange, exprimé dans un linge, y a laissé des pailles plus ou moins boisées; bien lavées, celles-ci étaient d'un brun foncé et avaient les caractères de la tourbe; en effet, traitées par une légère dissolution de potasse, elles ont fourni une liqueur brune de laquelle les acides ont précipité de l'acide ulmique. Le produit de leur distillation était acide et contenait à peine de l'ammoniaque. La liqueur trouble qui a passé par expression à travers le linge, abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours, a laissé déposer un sédiment terreux, mais ne s'est nullement éclaircie; elle retenait en suspension une matière tourbeuse d'un brun foncé, excessivement divisée, qui ne peut en être séparée qu'avec la plus grande difficulté par le filtre, qu'elle ne tarde pas à obstruer. Cette matière, qui paraît lustrée après sa dessiccation, ne diffère des pailles converties en tourbe, dont j'ai parlé, que par son excessive ténuité. Elle se dissout partiellement dans la potasse en donnant naissance à de l'acide ulmique, et fournit aussi à la distillation un produit acide. J'ai eu recours à la calcination pour apprécier la quantité de cette matière, ainsi que celle des matières terreuses contenues dans le fumier; mais sans entrer dans plus de détails, je crois pouvoir établir que 100 parties de fumier beurre

noir sont composées des matières suivantes :

1°.	Eau	72,20
2°.	Carbonate d'ammoniaque, quantité variable, indéterm...	
3°.	Azulmate de potasse contenant un peu d'azulmate d'ammoniaque	1,15
4°.	Matière grasse analogue à la cire unie à l'ammoniaque et à la potasse	0,08
5°.	Carbonate de potasse	0,06
6°.	Chlorure de potassium	0,21
7°.	Pailles converties en tourbe	12,40
7°.	Matière tourbeuse excessivement divisée analogue à la précédente	3,63
9°.	Carbonate de chaux	3,30
10°.	Phosphate de chaux	0,45
11°.	Sable quartzeux grossier	3,00
12°.	Matière terreuse indéterminée	3,52
13°.	Sulfate de potasse, phosphate de potasse, trace.	
		100,00

D'après cette analyse, il me paraît que les éléments les plus essentiels du beurre noir pour activer la végétation, sont l'azulmate de potasse et les pailles converties en tourbe; mais, comme cette dernière substance se rencontre dans une foule de localités et qu'elle y est le plus souvent sans emploi, on conçoit tout le parti qu'on pourra en tirer pour fabriquer du fumier consumé, sans avoir recours aux bestiaux.

Quant à l'azulmate de potasse, sa préparation n'offre aucune difficulté, puisqu'il ne s'agit que de faire bouillir dans un vase de fonte une dissolution concentrée de potasse, avec une matière animale quelconque convenablement divisée, chair, cuir, corne, etc., puis d'élever ensuite la température en agitant continuellement, jusqu'à ce que la matière torréfiée éprouve un commencement de fusion, comme je l'ai indiqué pour convertir la sciure de bois en ulmine (1). Toutefois, comme le fumier que je viens d'analyser ne contient qu'un léger excès de potasse, il faudra faire en sorte que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XII, page 190.

celui qu'on voudra préparer artificiellement n'en contienne pas beaucoup plus; dans le cas contraire, on serait peut-être tenté de remédier à cet inconvénient avec du plâtre; mais alors il faudrait employer celui-ci avec discrétion, puisque j'ai dit que l'azulmate de potasse était décomposé par les sels terreux et métalliques; en effet, il suffit de verser dans cette substance une dissolution aqueuse de sulfate de chaux, ou d'y délayer du plâtre en poudre pour opérer l'entière décomposition. C'est un fait qui me paraît mériter l'attention des cultivateurs, puisqu'il les avertit que le plâtre employé inconsidérément décompose le fumier.

SUR L'ALBUMINE SOLUBLE;

PAR M. AD. WURTZ.

L'albumine animale se rencontre presque toujours dans des liqueurs alcalines chargées, en outre, de différents sels. On a pensé qu'elle ne devait sa solubilité dans l'eau qu'à la présence de ces matériaux inorganiques. Telle est l'opinion émise par M. Scherer (1). Toutefois, les expériences sur lesquelles cette opinion est fondée, ne sont pas à l'abri de toute objection (2), et les conclusions qu'on en a tirées se trouvent complétement infirmées par les faits que je vais exposer dans le courant de ce travail. J'ai réussi, en effet, à dégager l'albumine des principes étrangers qui l'accompagnent sans altérer sa solubilité dans l'eau. Voici le procédé que j'emploie pour préparer de l'albumine pure.

Le blanc d'œuf, délayé dans deux fois son volume d'eau, est passé à travers un linge pour déchirer les cellules. Dans la liqueur filtrée, on verse un peu de sous-acétate de plomb qui y détermine un abondant précipité. Il faut éviter d'a-

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. XI, page 2.
(2) Berzelius, Jahresbir, 1842, page 543.

jouter un excès de sel plombique, car le précipité s'y dissoudrait. Le lavage étant opéré, on délaye la masse dans l'eau, de manière à en faire une bouillie, et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique.

La liqueur, d'abord épaisse, ne tarde pas à perdre sa consistance en même temps qu'il se forme une mousse abondante. L'albuminate de plomb est décomposé par l'acide carbonique; il se forme du carbonate de plomb qui reste en suspension, et l'albumine, devenue libre, se dissout dans l'eau. On filtre sur du papier lavé à l'acide pour séparer un dépôt albumineux sur lequel je reviendrai plus tard. L'albumine qui a passé à travers le filtre n'est pas encore pure, elle contient des traces d'oxyde de plomb; on y verse quelques gouttes d'hydrogène sulfuré : la liqueur brunit, mais reste transparente, car le sulfure de plomb ne se précipite pas. Pour le séparer, on chauffe avec précaution à une température de 60 degrés, jusqu'à ce que la liqueur devienne trouble; les premiers flocons d'albumine entraînent tout le sulfure de plomb en se précipitant. La liqueur, devenue incolore après une nouvelle filtration, est évaporée dans de larges capsules, à une température de + 50 degrés. Le résidu constitue l'albumine soluble à l'état de pureté.

Avant d'indiquer les propriétés et la composition de l'albumine ainsi préparée, il me paraît nécessaire de discuter si les réactifs employés pour sa purification ne lui auraient pas fait subir quelque altération, ou cédé l'un ou l'autre de leurs éléments. Quand on précipite une matière organique par le sous-acétate de plomb, il arrive quelquefois qu'il se forme un acétate très-basique, et insoluble, qui reste mêlé au précipité. J'ai dû fixer mon attention sur ce point, d'autant plus que la liqueur provenant de la décomposition de l'albuminate de plomb par l'acide carbonique m'a toujours présenté une très-faible réaction acide, même après avoir été débarrassée d'acide carbonique sous le vide

de la machine pneumatique. Je me suis demandé si cette réaction n'était pas due à de l'acide acétique mis en liberté par de l'acide carbonique. J'ai fait, à ce sujet, les expériences suivantes :

1°. J'ai versé dans du blanc d'œuf quelques gouttes de sous-acétate de plomb, de manière à ne précipiter qu'une partie de l'albumine; dans la liqueur filtrée j'ai coagulé l'albumine au moyen de l'alcool, et j'ai évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu, redissous dans l'eau, précipitait par l'hydrogène sulfuré; arrosé d'acide sulfurique, il laisse dégager des vapeurs abondantes d'acide acétique. Il se forme donc de l'acétate neutre de plomb dans la précipitation du blanc d'œuf par le sous-acétate.

2°. Le précipité d'albuminate de plomb, bien lavé, a été délayé dans une certaine quantité d'eau, puis décomposé, à l'aide de la chaleur, par l'acide phosphorique concentré; la liqueur a été filtrée et distillée presque à siccité; le produit de cette distillation ne rougissait nullement la teinture de tournesol. J'ai traité de la même manière une autre portion de ce précipité, après y avoir ajouté une très-petite quantité d'acétate de soude; le liquide distillé rougissait la teinture de tournesol.

3°. J'ai fait subir les mêmes opérations au liquide provenant de la décomposition de l'albuminate de plomb par l'acide carbonique; le produit distillé était neutre au papier de tournesol. Ces différentes expériences démontrent que le précipité d'albuminate de plomb et l'albumine qu'on en retire ne contiennent pas d'acide acétique. J'ai déjà fait observer qu'en soumettant l'albuminate de plomb à l'action du gaz acide carbonique, il restait un dépôt albumineux qui refuse de se dissoudre. Il se compose de flocons dont l'apparence grasse comme poisseuse indique la présence d'une matière grasse qu'il est, en effet, facile d'en extraire à l'aide de l'éther.

Passons à l'étude des propriétés de l'albumine soluble.

A l'état solide, elle constitue une masse transparente amorphe, fendillée, presque incolore.

Elle ne laisse à l'incinération qu'un résidu insignifiant, neutre au papier de tournesol, dans lequel il est impossible de découvrir la moindre trace de carbonate de soude. Ce fait prouve, d'une manière péremptoire, que ce ne sont ni la soude libre ni un sel sodique qui tiennent l'albumine en dissolution. On a pensé que le phosphate de chaux qui accompagne toujours l'albumine dans les liqueurs animales était essentiel à composition; mais l'albumine purifiée ne contient que des traces de phosphate de chaux si peu apparentes, que la présence de ce sel doit être regardée comme purement accidentelle. M. Rochleder, de son côté, est arrivé à la même conclusion relativement à la caséine.

Si l'on traite l'albumine sèche et pulvérisée avec de l'eau, et qu'on abandonne le tout dans un endroit un peu chaud, elle se redissout; il reste toutefois un résidu notable, ce qui est dû sans doute à quelque changement dans la constitution de l'albumine, peut-être à la cohésion qu'elle prend en passant à l'état solide.

J'ai desséché de l'albumine soluble à une température de + 60 degrés, jusqu'à ce que son poids fût devenu constant; la température ayant été portée à 140 degrés, l'albumine a laissé dégager 4 pour 100 de son poids d'eau, sans perdre la propriété de se redissoudre dans l'eau.

La solution d'albumine dans l'eau pure et l'albumine coagulée présentent une faible réaction acide. Si l'on met de l'albumine coagulée en digestion à une douce chaleur avec du carbonate ou du bicarbonate de soude, elle se combine à de la soude, en déplaçant l'acide carbonique. En effet, si, au bout de quelque temps, on recueille la matière sur un filtre, et qu'on la soumette à des lavages longtemps prolongés, on la trouve complétement neutre au papier de tournesol; mais à l'incinération elle laisse un résidu fortement alcalin.

M. Hruschauer a également constaté cette réaction acide sur l'albumine précipitée par l'acide sulfurique, et purifiée par de longs lavages.

D'un autre côté, MM. Jones et Rochleder ont prouvé que la caséine et la légumine parfaitement pures rougissaient faiblement la teinture de tournesol.

Si l'on chauffe une solution d'albumine pure à 59°,5, elle commence à devenir trouble ; de 61 à 63 degrés il se forme des flocons dans la liqueur, et à une température un peu supérieure, le tout se prend en masse. On le voit, la solution d'albumine pure se comporte exactement comme le blanc d'œuf.

L'alcool, les acides minéraux concentrés, les dissolutions de bichromate de potasse, d'alun, de sublimé corrosif, de sous-acétate de plomb, etc, etc., déterminent dans l'albumine pure des précipités qui jouissent des mêmes propriétés que ceux qui sont formés dans le blanc d'œuf par ces réactifs.

J'ajouterai un mot sur l'action de l'éther et sur celle de l'acide acétique.

Si l'on verse, sur une solution concentrée d'albumine, plusieurs fois son volume d'éther, il se forme un magma gélatineux semi-transparent, dans lequel l'éther se trouve divisé. Cette masse se redissout dans l'eau si l'on ajoute celle-ci immédiatement; mais au bout de quelque temps la coagulation se manifeste, et l'eau ne redissout plus rien.

Un très-grand excès d'acide acétique ne trouble pas l'albumine immédiatement ; mais au bout de quelques heures, la liqueur, comme on sait, se prend en masse. Il se forme une gelée opaque, insoluble dans l'eau, à laquelle on peut enlever tout l'excès d'acide par un lavage longtemps prolongé. Ce corps est remarquable par la facilité avec laquelle il se dissout dans la potasse; une goutte de ce réactif transforme un grand volume de précipité en une masse transparente qui devient fluide par l'action d'une douce chaleur.

On obtient ainsi un liquide incoagulable par la chaleur, qui ne précipite pas par l'alcool, et dans lequel une goutte d'acide acétique détermine un abondant dépôt floconneux. Ces propriétés rappellent celles de la caséine. Toutefois, la matière dont il est question s'éloigne de ce dernier principe par d'autres propriétés : elle n'est pas soluble dans le phosphate de soude, et n'est pas coagulée par la fressure de veau, même après l'addition de sucre de lait.

J'ai mis le plus grand soin à vérifier et à indiquer toutes ces propriétés de l'albumine pure, dans le but de constater son identité avec la matière qui existe dans le blanc d'œuf. Il me reste à indiquer les résultats que m'ont donnés les analyses de plusieurs échantillons d'albumine.

I. 0gr,480 d'albumine soluble, séchés à 140 degrés dans le vide, ont donné 0,002 de résidu, soit 0,42 pour cent.

II. 0gr,3255 de matière, brûlés par le chromate de plomb, ont donné 0,6295 d'acide carbonique et 0,209 d'eau.

III. 0gr,2955 de matière, brûlés par le chromate de plomb, ont fourni 0,5695 d'acide carbonique et 0,187 d'eau.

IV. 0gr,2275 du même échantillon ont donné, par la méthode de MM. Varrentrapp et Will, 0,555 de chlorure de platine ammoniacal.

A. 0gr,334 d'albumine insoluble ont donné 0,6465 d'acide carbonique et 0,214 d'eau.

B. 0gr,2815 du même échantillon ont donné, par la méthode de MM. Varrentrapp et Will, 0,6915 de chlorure de platine ammoniacal.

C. 0gr,253 du même échantillon ont laissé à l'incinération 0,0015 de cendres.

D. 0gr,2575 d'albumine insoluble, traités par l'éther, ont donné 0,495 d'acide carbonique et 0,167 d'eau.

E. 0gr,276 du même échantillon ont laissé 0,001 de résidu.

On tire de ces nombres, pour la composition de l'albumine soluble :

	II.	III.
Carbone.....	52,88	52,70
Hydrogène...	7,19	7,06
Azote.......	15,55	15,55
Oxygène, etc.	24,38	24,69
	100,00	100,00

Pour l'albumine insoluble, nous avons :

	B.	D. Échantillon traité par l'éther.
Carbone.....	52,92	52,82
Hydrogène...	7,15	7,23
Azote.......	15,75	"
Oxygène.....	24,28	"
	100,00	

On voit que la composition de l'albumine purifiée par le procédé qui a été décrit plus haut est constante. Ces analyses s'accordent, du reste, avec celles qui ont été publiées par MM. Dumas et Cahours. Pour le carbone seulement, on remarque dans les miennes une différence de 0,4 à 0,5 pour 100, et cette différence, quelque minime qu'elle soit, s'est présentée d'une manière trop constante pour qu'on puisse l'attribuer à une erreur d'analyse.

J'ai également essayé de purifier l'albumine du sérum; mais le précipité que forme le sous-acétate de plomb dans le sérum du sang n'est que très-incomplétement décomposé par l'acide carbonique, et ne fournit que des liqueurs albumineuses extrêmement peu chargées. J'ai dû renoncer, par conséquent, à ce procédé de purification.

RECHERCHES SUR LA DESSICCATION DES GAZ;

PAR M. P.-A. FAVRE.

On peut se proposer, lorsqu'on opère la dessiccation d'un gaz, de le dessécher d'une manière relative ou d'une manière absolue. J'ai fait des expériences dans le but de constater qu'une dessiccation absolue était une chose possible. Lorsque l'on introduit à travers des tubes de dessiccation un courant de gaz pour le conduire à un appareil pesé, on peut, au moyen de tubes dessiccateurs placés à la suite de cet appareil, le retrouver à sa sortie, dans les même conditions qu'à son entrée; l'appareil ne peut donc pas varier

dans son poids par le fait même du transport gazeux ; mais, lorsque les gaz conduits à travers des tubes dessiccateurs viennent s'annihiler dans un appareil taré, tels que de l'acide carbonique dans un appareil à potasse, ou de l'hydrogène brûlé et arrêté dans un appareil à retenir l'eau, il est de toute évidence, comme l'a signalé M. Dumas, que si malgré une indication nulle des tubes témoins, les gaz conservent encore de l'eau qu'ils ne peuvent lui enlever, cette eau s'ajoute et augmente le poids de l'acide carbonique, ou de l'eau qui provient de l'hydrogène brûlé. Ce dernier fait est grave; car des expériences délicates seraient compromises s'il n'en était pas ainsi que je l'ai signalé tout à l'heure, en disant qu'une dessiccation absolue était chose non-seulement possible, mais même très-facile à réaliser.

Pour arriver à mettre ce fait en évidence, j'ai opéré de la manière suivante : de l'air a été mis en circulation dans un appareil dessiccateur à acide sulfurique, ne présentant pas moins de $3^{m},1$ de développement; il barbottait d'abord dans l'acide sulfurique. L'appareil dessiccateur était terminé par trois tubes témoins et par un tube de sûreté; le premier tube témoin était à acide sulfurique à 18 degrés, le deuxième à acide phosphorique anhydre à 18 degrés, le troisième enfin, à acide sulfurique, plongeait dans un mélange maintenu pendant cinq heures et demie, durée de l'opération, à la température de 20 à 17 degrés au-dessous de zéro, chose facile à réaliser, au moyen d'un vase à double fond, dont le supérieur est percé en tamis. Après le passage de 40 litres d'air à peu près, les trois tubes pesés n'ont accusé aucune augmentation dans leur poids; l'acide phosphorique n'enlève donc rien de plus que l'acide sulfurique à +18 degrés, et ce dernier rien de moins que celui qui est porté à — 18 degrés. J'ai agi avec le même appareil sur des quantités de gaz bien plus considérables, et les résultats n'ont pas varié : aux appareils à acide sulfu-

rique j'ai substitué des appareils à potasse rougie, les résultats ont été les mêmes : dans ce cas, je dépouillais préalablement l'air de son acide carbonique; mais quelle que fût la nature du tube témoin plongeant dans la glace, il n'indiquait rien de plus que celui qui le précédait.

J'ai fait passer de l'hydrogène et de l'acide carbonique; les résultats ont encore été les mêmes, bien entendu que l'on se gardait, dans ce dernier cas, d'employer des tubes à potasse, et que l'opération se terminait toujours avec de l'air; les tubes témoins ne variant nullement, la nature de la matière dessiccative n'est donc plus apte à enlever quelque chose de plus au gaz. Ce gaz est-il réellement sec?

Dans un tube de verre infusible, j'ai placé de l'oxyde de cuivre que j'ai réduit au moyen de l'oxyde de carbone; opération facile. Le gaz réducteur arrivait dans les conditions de dessiccation n'indiquant plus rien à un tube témoin; le cuivre entièrement réduit, de l'air a été poussé à travers le même appareil de dessiccation, et des appareils à eau ont été adaptés à l'extrémité opposée du tube à cuivre; l'oxydation terminée, et le courant d'air prolongé quelque temps, de trois tubes à eau le premier seul avait augmenté de $0^{gr},0015$; le tube témoin avait le même poids. Dans cette opération, le gaz oxygène de l'air s'annihilant, devait abandonner son eau s'il en contenait, et l'azote ne pouvant sortir des tubes à recueillir l'eau que dans l'état où il se trouvait à sa sortie du tube témoin, cette eau pouvait être appréciée dans deux opérations qui ont suivi celle-ci; la réoxydation du cuivre a été opérée au moyen de l'oxygène pur.

Dans la première, il a fallu 31 litres d'oxygène, dans la seconde 23 à peu près; dans la première, le premier tube avait gagné 0,0025, dans la seconde 0,0015, ce qui donne par litre, dans un cas, 0,00008, dans l'autre, 0,00006 d'eau en poids; prenant le maximum de ces quantités, 100 litres d'hydrogène se brûlant n'ajouteraient que $0^{gr},008$ d'eau à

l'eau formée. Tout chimiste comprendra le motif qui m'a fait réduire l'oxyde de cuivre par l'oxyde de carbone, et non par l'hydrogène; les expériences de M. Dumas sur la fixation de ce dernier gaz à la surface du cuivre réduit devaient le faire repousser. Il me semble que les résultats que j'ai obtenus, s'ils ne prouvent pas une dessiccation absolue, sont assez rassurants pour ceux même qui font une part très-faible aux erreurs inséparables de toute expérience.

La certitude de la dessiccation absolue des gaz est une question grave aussi dans les cas d'analyse par perte, tel que pour les carbonates; mais si dans ce cas les formules ne peuvent être modifiées quand on ne fait qu'une simple analyse pour établir une formule, elle est bien différente si l'on se proposait par exemple, en modifiant l'appareil de M. Fritche, de chercher le rapport pondéral entre l'équivalent du zinc et celui de l'hydrogène; en pesant ce dernier par perte, il faudrait qu'il sortît des tubes dessiccateurs, absolument sec, car il aurait pris naissance dans l'appareil où s'opère la décomposition de l'eau, appareil contenant le zinc pesé et taré avec l'eau et l'acide sulfurique, et qui ne doit perdre que l'hydrogène, dont le poids serait l'équivalent de celui du métal.

Les expériences que je viens de mentionner prouvent suffisamment, je le crois, que certains gaz peuvent être obtenus complétement secs; je dois dire, du reste, que je n'ai expérimenté que sur des gaz ayant une tendance presque nulle à se dissoudre dans l'eau, et par ce fait même j'ai dû conclure que si l'expérience était probante pour l'oxygène, elle le devenait également pour l'hydrogène, l'acide carbonique et l'azote; pour ce dernier, ce n'était pas chose importante, car il ne peut jamais s'annihiler.

Dans les gaz de la nature de ceux que j'ai étudiés, l'eau n'existe mêlée que par sa tension variable, à diverses températures; en effet, l'expérience suivante le prouve: d'un flacon à hydrogène j'ai dégagé 12 litres de gaz, puis 4 litres

d'air ; ces gaz barbottaient dans deux flacons laveurs pleins d'eau et s'en saturaient, puis passaient à travers un tube en U plein de pierre ponce sèche et plongeant dans un mélange réfrigérant qui a été maintenu, durant tout le dégagement, de — 20 à — 18 degrés; de là il passait dans deux tubes dessiccateurs et pesés; le premier seul avait gagné $0^{gr},022$; le second, plongeant dans un mélange à — 18 degrés, n'avait rien gagné : la température ambiante était de + 18 degrés; à — 20 degrés, la tension de la vapeur d'eau est de $1^{m},233$, son poids dans un litre est de $0^{gr},0015$; la quantité qui ne s'est pas arrêtée à l'état neigeux dans le tube en U refroidi est donc réellement inférieure à la quantité indiquée qui serait de $0^{gr},024$ à — 20 degrés, et plus fort à — 19 degrés, moyenne de température durant l'expérience.

Si le tube en U refroidi avait été pesé, on aurait pu avoir le rapport de la tension de la vapeur d'eau à + 18 et —19 degrés. Cette expérience, qui répétée pourrait servir à étudier les quantités d'eau contenues dans les gaz à diverses températures, prouve, du moins ici, qu'aucune force autre que la tension de vapeur ne retient l'eau dans le gaz.

Dans les expériences précédentes, la longueur des tubes dessiccateurs était de $3^{m},1$, leur capacité de 806 centimètres cubes (1). Les tubes témoins n'indiquant aucune augmentation, le gaz était absolument sec ; j'ai voulu m'assurer si une longueur pareille était nécessaire : pour cela, d'un flacon à hydrogène contenant un poids connu de zinc, j'ai dégagé ce gaz; il barbottait dans un flacon laveur à acide sulfurique, puis passait dans sept tubes en U, les six derniers pesés : dans deux expériences faites successivement,

(1) Cette capacité a été obtenue en opérant ainsi : aux tubes pleins d'air j'ai adapté, d'un côté, un tube à dégagement très-fin, plongeant dans une lessive de potasse, de l'autre, un appareil à acide carbonique plein déjà de ce gaz, et dans une éprouvette graduée j'ai pu recueillir tout le gaz occupant les interstices de la ponce.

le gaz passait avec une rapidité variable, mais toujours assez grande, puisque dans la première 35 litres de gaz ont mis six heures douze minutes à traverser les appareils, et dans la seconde, 36 litres ont mis six heures six minutes. Le second tube n'avait gagné que $0^{gr},002$ dans la première, et $0^{gr},000$ dans la seconde; le premier tube avait une longueur de $2^{décim.},5$ et une capacité de 26 centimètres cubes; dans les deux cas, le gaz se desséchait donc presque entièrement par un séjour de vingt-trois secondes dans un tube dessiccateur, 100 centimètres cubes le traversant dans une minute, et ce gaz n'avait été que très-imparfaitement desséché dans le flacon laveur à acide sulfurique. Ce séjour de vingt-trois secondes est porté au maximum, car le gaz peut bien probablement ne se déplacer que partiellement dans la longueur du tube dessiccateur. De ces deux expériences on peut conclure, je crois, que puisque 35 ou 36 litres de gaz ont donné, seulement dans un cas, $0^{gr},002$ d'eau non retenue par $2^{déc.},5$ de tube de dessiccation, on a, lorsqu'on opère sur des quantités de gaz plus fortes, toutes les garanties possibles sur leur dessiccation, en doublant, triplant, etc., cette longueur.

De ce travail je conclus qu'une dessiccation complète de certains gaz, tels que l'oxygène, etc., n'ayant point ou presque point d'affinité pour l'eau, est une chose possible et facile.

RECHERCHES SUR LA CRÉOSOTE;

PAR M. H. DEVILLE.

Des études sur les résines et les essences, que l'Académie a eu l'indulgence d'encourager, m'ont fait penser qu'il fallait considérer l'action du feu sur ces dernières comme n'étant pas une action purement désorganisatrice. Cette action serait, au contraire, selon moi, inapte à changer d'une ma-

nière profonde l'état de combinaison des substances qui constituent un corps aussi complexe qu'une résine. Comme l'on admet généralement qu'une huile essentielle, homogène ou non, a donné naissance, par son altération dans le végétal, à la résine, l'action du feu sur celle-ci fournirait un produit principal identique à l'huile essentielle primitive, ou au moins isomérique avec elle. C'est ainsi qu'on pourrait retrouver, ou au moins reconnaître les huiles essentielles d'où proviennent le benjoin, le gaïac et d'autres résines dans lesquelles ces huiles ont complétement disparu.

Cette hypothèse, applicable à un certain nombre de substances résineuses, je l'ai déjà vérifiée pour quelques-unes d'entre elles : la créosote me donne encore l'occasion d'y revenir. En effet, toutes mes expériences me portent à croire que la créosote n'est autre chose qu'une huile essentielle ou son isomère produite dans la distillation des matières résineuses contenues dans le bois (1). On retrouverait ici les mêmes circonstances dans lesquelles l'hydrure de gaïacile s'est formé au moyen du gaïac.

La créosote et l'hydrure de gaïacile ont des analogies qui ne se démentent jamais. Les mêmes réactions, les mêmes propriétés chimiques et physiques se correspondent d'une manière remarquable, malgré la différence de composition. Celle-ci est telle, que l'hydrure de gaïacile ($C^{28}H^{16}O^{4}$) peut être considéré comme un oxyde de la créosote ($C^{28}H^{16}O^{2}$ = 2 volumes de vapeurs).

La créosote colore en bleu une grande quantité d'eau contenant une trace d'un sel de fer au maximum; pour l'hydrure de gaïacile, la coloration est brune. La créosote représente, par sa composition, l'alcool de la série benzoïque. Le brome donne un acide cristallisé avec la créosote, dont la moitié de l'hydrogène se trouve remplacée par du brome, équivalent pour équivalent.

---

(1) On explique ainsi comment la créosote varie de composition avec la qualité des bois dont on l'extrait, comment certains bois n'en donnent pas.

L'hydrure de gaïacile et la créosote, traités par l'acide sulfurique et le chromate de potasse, donnent naissance à un sel de chrome analogue à l'acide tartrochromique. De l'acide produit par la créosote je retire une résine qui me semble avoir beaucoup d'intérêt pour la vérification de l'hypothèse sur laquelle je fonde la formation de la créosote dans la distillation du bois.

La créosote d'une pureté absolue ne se colore pas à l'air. Elle se combine aux alcalis et aux bases, comme M. Reichembach l'avait vu, et sa dissolution se colore en bleu par les sels de fer. Toutes ces propriétés la rapprochent de l'hydrure de salycile, à côté de laquelle il faudra peut-être la placer, en doublant sa formule.

RECHERCHES SUR LA NARCOTINE ET SES DÉRIVÉS;

PAR M. WOHLER.

(*Abhandlungen der Koniglichen Jesellschaft der Wessenschaften zu Gottingen,* tome II.)

Ce Mémoire a été entrepris dans le but de savoir si l'étude des produits de la décomposition des alcaloïdes végétaux, produits peu étudiés jusqu'à présent, pouvait jeter quelque lumière sur la constitution et la production de ces corps. Je n'ai pas la prétention de présenter un travail complet sur cette question : la rareté de la matière qui m'a servi de point de départ pour mes recherches, a dû souvent me contraindre à renfermer celles-ci dans un cercle restreint. Cette circonstance m'a obligé de laisser parfois des réactions inexpliquées ou d'émettre des suppositions, quand on aurait pu s'attendre à des faits positifs. Si ces recherches préliminaires sont restreintes à une seule base organique, la narcotine, et si la question que je m'étais posée en les entreprenant n'a pas reçu une réponse définitive, les résultats obtenus m'ont cependant paru mériter l'attention pour eux-mêmes, et m'ont semblé propres à indiquer des points de vue nouveaux pour des recherches futures sur la nature et la manière d'être de toute la série de ces corps intéressants.

En tout cas, les faits que je rapporte nous fournissent un nouvel exemple de la variabilité des corps organiques, et nous mon-

trent quelle série nombreuse de corps nouveaux on peut faire dériver d'un seul alcaloïde végétal.

Quand on soumet la narcotine à des réactions oxydantes en présence d'un excès d'acide, elle se dédouble en un acide dépourvu d'azote, en une base organique et en acide carbonique; tels sont les produits que je veux décrire d'abord.

I. *Acide opianique* (opiansaure).

Nous avions déjà découvert cet acide, il y a quelques années, M. Liebig et moi, et nous l'avions caractérisé dans les *Gottinger gelerhrt. Anz.* 1842, p. 1377. On l'obtient de la manière suivante: On dissout la narcotine dans un excès d'acide sulfurique dilué, on ajoute à la dissolution du peroxyde de manganèse pur et finement pulvérisé et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition. La réaction s'opère de suite, elle est caractérisée par la coloration en jaune de la liqueur et un dégagement peu considérable d'acide carbonique. On maintient l'ébullition tant qu'il se dégage de l'acide carbonique en ajoutant de temps en temps du peroxyde de manganèse de façon à ce qu'il y en ait en excès à la fin de l'opération. Il faut surtout prendre attention à ce qu'il y ait toujours un excès d acide. On filtre la liqueur chaude, elle a une teinte d'un jaune rougeâtre; par le refroidissement, elle laisse déposer l'acide opianique sous la forme d'une masse de petits cristaux jaunes que l'on sépare du liquide par filtration; on les jette sur le filtre, on les lave à l'eau froide, puis on les presse fortement entre des doubles de papier joseph. Ensuite on les dissout dans de l'hypochlorite de soude pour les décolorer, on les fait bouillir et l'on décompose cette dissolution en y ajoutant peu à peu un excès d'acide chlorhydrique. L'acide opianique cristallise ordinairement à l'état incolore par le refroidissement du liquide. Après les avoir lavés à l'eau froide, on les presse de nouveau et on les purifie par des cristallisations répétées.

Pour avoir la plus grande quantité possible d'acide opianique, il faut reprendre la liqueur jaune dont on a séparé les cristaux d'acide opianique, et la traiter de nouveau par de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse avant de l'employer pour en retirer la base nouvelle qu'elle contient; car, en la concentrant on y retrouve encore une petite quantité d'acide opianique.

L'acide opianique cristallise en prismes minces et étroits souvent arborisés et constituant ordinairement un réseau volumineux. Il est incolore, quoiqu'on ne réussisse pas toujours à l'obtenir sans une légère teinte jaunâtre. Il a une saveur faible un peu amère; sa réaction n'est que peu acide. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante, de telle façon qu'une dissolution qui en est saturée à l'ébullition se prend presqu'en masse par le refroidissement. Il se dissout également dans

l'alcool et l'éther. Il fond à 140 degrés sans perdre de l'eau; chauffé dans une cornue, il s'élève le long des parois et passe à la distillation, sans proprement se volatiliser; chauffé à l'air libre, il fume et se volatilise en dégageant une odeur aromatique qui a quelque analogie avec l'odeur de vanille, et ressemblant beaucoup à l'odeur que la narcotine répand quand on la détruit. Les vapeurs sont inflammables et brûlent avec une flamme fuligineuse.

L'acide opianique subit, sous l'influence de la chaleur, une action très-remarquable qui mérite une étude plus complète. L'acide fondu reste mou et transparent plusieurs heures après le refroidissement; on peut le tirer en fil comme de la térébenthine. Il commence ensuite à devenir opaque et se durcir à la surface, mais si lentement cependant, que dans des morceaux un peu considérables on trouve encore une portion vitrifiée, comme cela se remarque dans l'acide arsénieux. Quand dans cet état on l'examine au microscope, on ne remarque pas de cristallisation bien caractérisée dans la portion opaque et dure. Ce qu'il y a de plus remarquable dans cette action, c'est que l'acide est devenu insoluble dans l'eau et l'alcool, et même dans les alcalis étendus. Si on le met dans l'eau pendant qu'il est transparent, et qu'on le chauffe ainsi, il devient blanc de lait à l'instant. En le faisant bouillir ainsi, il se change en une masse blanche terreuse, dont une très-légère portion se dissout à chaud et se dépose, par le refroidissement, en flocons blancs qui paraissent amorphes. Quand on examine ces cristaux sous un grossissement de 200 diamètres, on observe qu'ils sont composés de deux corps cristallisés, c'est-à-dire de petits cristaux à quatre pans, et de cristaux longs et fibreux. L'acide opianique fondu se comporte de la même manière avec l'alcool. L'acide opianique, dans cet état, est insoluble dans l'ammoniaque caustique chaude, il ne se dissout qu'à la longue dans une dissolution bouillante de potasse caustique.

L'analyse a prouvé que l'acide fondu insoluble possède la même composition que l'acide cristallisé soluble. Je reviendrai plus tard sur cette isomérie.

Les analyses de l'acide opianique cristallisé, desséché à 120 degrés, ont donné les résultats suivants : (C = 75,12) [*].

I 0gr,2335 ont donné 0,4915 d'acide carbonique et 0,105 d'eau.

II. 0gr,3747 ont donné 0,7937 d'acide carbonique et d'eau.

III. 0gr,3435 ont donné 0,715 d'acide carbonique et 0,1485 d'eau.

IV. 0gr,781 ont donné 0,640 d'acide carbonique et 0,330 d'eau.

---

[*] La plupart des analyses de ce Mémoire ont été faites par M. Schnedermann, que l'aptitude et les soins consciencieux qu'il a mis à ce travail me font un devoir de citer et de remercier.

Ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	57,47	57,84	56,83	57,32
Hydrogène.	4,99	"	4,80	4,64
Oxygène...	37,54	"	38,37	38,14

L'analyse IV mérite le plus de confiance, tant parce qu'elle a été faite sur une plus grande quantité d'un acide parfaitement pur, que pour les soins apportés à son exécution. Elle a été faite avec de l'acide fondu, et après la combustion par l'oxyde de cuivre, on a fait passer un courant d'oxygène dans le tube à combustion. L'eau seulement pourrait être un peu trop forte à cause du défaut de dessiccation de l'oxygène fourni par un gazomètre.

Pour déterminer le poids atomique de l'acide, on a fait usage du sel d'argent desséché à 180 degrés.

0gr,2045 ont fourni 0,070 d'argent = 36,76 pour 100 d'oxyde d'argent.
0gr,445 ont fourni 0,152 d'argent = 36,63 pour 100 d'oxyde d'argent.
0gr,518 ont fourni 1,177 d'argent = 36,70 pour 100 d'oxyde d'argent.
0gr,6155 ont fourni 0,210 d'argent = 36,64 pour 100 d'oxyde d'argent.

Ces données fournissent pour le poids atomique de l'acide les nombres : 2501, 2511, 2503, 2510. 0,6225 de sel d'argent ont donné 0gr,863 d'acide carbonique et 0gr,174 d'eau, ce qui correspond à la composition suivante, en comptant l'oxyde d'argent = 36,69, moyenne des analyses précédentes.

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone......	37,85	20	37,99
Hydrogène.....	3,10	16	2,52
Oxygène.......	22,36	9	22,78
Oxyde d'argent.	36,69	1	36,71

Le poids atomique de l'acide opianique est donc

$$2502,23 = C^{20} H^{8} O^{9}.$$

L'acide cristallisé renferme 1 équivalent d'eau basique

$$= H\,O + C^{20} H^{8} O^{9},$$

et d'après cette formule il contient en centièmes :

Carbone...	57,84
Hydrogène.	4,29
Oxygène...	37,87

Cette composition a été contrôlée par l'analyse du sel de plomb desséché à 100 degrés ; à cette température il retient 2 atomes d'eau qu'il perd à 150 degrés.

0gr,7635 de sel de plomb ont donné 0,349 de sulfate de plomb = 33,62 d'oxyde de platine

0gr,618 même sel ont donné 0,820 d'acide carbonique et 0,186 d'eau.

	Expérience.	Calcul d'après la formule $PbO + C^{20}H^{8}O^{9} + 2HO$.
Carbone	36,23	36,45
Hydrogène	3,34	3,03
Oxygène........	26,81	26,69
Oxyde de plomb.	33,62	33,63

On remarque que toutes les analyses donnent un excès d'hydrogène ; je fus tenté d'abord d'admettre 1 équivalent d'hydrogène de plus pour l'acide opianique, ce qui aurait porté son poids atomique à 2514,7.

L'analyse du sel d'argent n'admet pas cet excès d'hydrogène. On verra plus loin que la formule $C^{20}H^{9}O^{9}$ se prête moins bien à la métamorphose que l'acide présente sous l'influence de l'hydrogène sulfuré.

Une dissolution bouillante et saturée d'acide opianique dissout les carbonates de baryte, de chaux, de plomb et d'argent avec dégagement d'acide carbonique, et forme avec ces bases des sels solubles.

Le sel de baryte est très-soluble et cristallise en prismes radiés. Il est efflorescent à chaud et perd 6 pour 100 ou 2 équivalents d'eau. Le sel de plomb forme des cristaux brillants, transparents, mamelonnés, peu solubles. Il contient 5,45 pour 100 d'eau, ou 2 équivalents ; il commence à perdre cette eau à 130 degrés ; à 150 degrés il fond, et vers 180 degrés il commence à se décomposer. A une certaine température ce sel cristallise à l'état anhydre en petits prismes soyeux et réunis en faisceaux. Il est soluble dans l'alcool.

Le sel d'argent cristallise en prismes transparents et raccourcis, qui offrent toujours une teinte jaune quand on les voit en masse. Cette teinte semble se produire sous l'influence de la lumière, mais il ne se modifie pas davantage. Il contient de l'eau qu'il perd vers 100 degrés, et devient opaque. Il fond à 200 degrés, et il se forme, pendant qu'il se décompose, un liquide d'un beau vert foncé à reflet métallique ; celui-ci prend ensuite une couleur rouge foncé, et laisse ensuite un résidu d'argent métallique. Ces colorations dépendent sans doute de la formation d'un sel de sous-oxyde.

II. — *Éther opianique.*

On ne peut obtenir ce corps en saturant la dissolution alcoolique de l'acide opianique par du gaz acide chlorhydrique. En évaporant la dissolution, l'acide inaltéré cristallise. Il se forme très-facilement, lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans une dissolution chaude d'acide opianique dans l'alcool. Il s'en produit même encore une certaine quantité lorsque l'acide, au lieu d'être dissous, est seulement en suspension dans l'alcool. On concentre

la dissolution alcoolique, et l'éther cristallise par le refroidissement. Il se présente sous la forme de petits prismes réunis en faisceaux ou en boules. Il est sans odeur; sa saveur est légèrement amère; il est insoluble dans l'eau; quand on le chauffe sous une couche d'eau, il fond vers 100 degrés en un liquide incolore qui tombe au fond du vase; par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline blanche opaque; il se contracte énormément en se solidifiant, quand on le fond sans eau; il se prend en masses blanches radiées ressemblant à la *navellite;* si l'on dépasse de beaucoup son point de fusion, il ne redevient solide qu'après un temps très-long. On peut le sublimer entre deux plaques de verre. Soumis à l'action de la chaleur dans des appareils distillatoires, il s'élève le long des parois des vases, et passe ainsi à la distillation sans se volatiliser véritablement. Il supporte une température élevée sans se décomposer. Sa vapeur a peu d'odeur et brûle avec une flamme noire.

Quand on le chauffe pendant longtemps avec de l'eau, il finit par se dissoudre peu à peu, et se transforme en alcool et acide opianique. La potasse liquide le transforme en alcool et opianate de potasse. L'ammoniaque caustique et froide ne le modifie pas.

Les analyses ont confirmé que l'éther opianique devait être $= C^{20}H^{18}O^{9} + C^{4}H^{5}O$.

I. $0^{gr},368$ d'éther opianique ont donné 0,812 d'acide carbonique et 0,190 d'eau.

II. $0^{gr},467$ d'éther opianique ont donné 1,040 d'acide carbonique et 0,246 d'eau.

	Expériences.		Équivalents.	Calcul.
	I.	II		
Carbone...	60,23	60,77	24	60,80
Hydrogène.	5,70	5,84	13	5,47
Oxygène...	34,07	33,39	10	33,73

III. — *Opiammon.*

Je désigne sous le nom d'*opiammon* un corps qui se produit dans la métamorphose que subit l'opianate d'ammoniaque. J'ai obtenu une seule fois ce sel en grandes tables, en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide opianique dans l'ammoniaque mélangée d'alcool. L'acide opianique disparaît instantanément dans l'ammoniaque caustique; il absorbe le gaz ammoniac avec dégagement de chaleur. Cherche-t-on à évaporer la dissolution, même à une très-douce chaleur, on n'obtient pas de cristaux, mais seulement une masse amorphe transparente, qui devient d'un blanc de lait quand on la traite par l'eau, et ne se dissout qu'en partie en laissant un corps blanc: c'est ce corps que je nomme *opiammon.* Le sel d'ammoniaque se métamorphose complétement

en ce corps, en chauffant la masse desséchée à une température un peu supérieure à 100 degrés, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Elle finit par acquérir une couleur d'un jaune citron, et ne se dissout plus dans l'eau; pour en séparer les dernières traces de sel non décomposé, il suffit de la faire bouillir avec de l'eau et de filtrer.

L'opiammon est une poudre d'un jaune pâle: il est peut-être incolore à l'état de pureté parfaite. Examiné à un grossissement de 200 diamètres, on s'aperçoit qu'il est formé de grumeaux transparents et cristallins. Insoluble dans l'eau froide, il finit par se dissoudre en petite quantité dans l'eau bouillante; cet effet se produit certainement à la suite d'une décomposition, car l'eau acquiert une légère réaction acide; quand on le chauffe sous l'eau à 150 degrés dans des tubes scellés, il se dissout complétement. Le liquide limpide possède une couleur jaune; en se refroidissant, la liqueur laisse déposer des cristaux d'acide opianique, et retient en dissolution de l'opianate d'ammoniaque. L'alcool dissout, mais très-lentement, l'opiammon en assez grande quantité, il s'en dépose à l'état cristallin par l'évaporation spontanée, mais il est toujours mêlé d'acide opianique. Quand on le chauffe, il grimpe le long des parois du vaisseau sans se sublimer. Chauffé plus fortement à l'air libre, il dégage l'odeur d'acide opianique qu'on fond, et émet une vapeur jaune. Les acides dilués ne l'altèrent pas, même à chaud. L'acide sulfurique concentré et froid le dissout en se colorant en jaune orange; la dissolution, traitée par l'eau, devient laiteuse. Si on la chauffe dans cet état, elle s'éclaircit, et par le refroidissement l'acide opianique cristallise; il y a en même temps formation d'un sel ammoniacal. Je reviendrai plus tard sur sa manière d'être avec les alcalis.

Les analyses de l'opiammon ont donné les résultats suivants (l'azote a été déterminé par la chaux et la soude):

I. $0^{gr},3035$ d'opiammon desséché à 100 degrés ont donné 0,666 d'acide carbonique et 0,135 d'eau.

II. $0^{gr},3525$ ont donné 0,772 d'acide carbonique et 0,153 d'eau.

I. $0^{gr},321$ ont donné 0,189 de chlorure de platine et d'ammoniaque.

II. $0^{gr},357$ ont donné 0,0935 de platine métallique.

Le mode de production et les propriétés de ce corps permettaient de prévoir sa composition. Ce corps ne pouvait se produire que par l'élimination d'une partie de l'ammoniaque et des éléments de l'eau de l'opianate d'ammoniaque. Les résultats analytiques que je viens de donner, et la réaction que ce corps présente lorsqu'on le chauffe à 150 degrés dans des tubes scellés, ne permettaient pas de le représenter autrement qu'en admettant que 4 équivalents d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque ont

été éliminés de l'opianate d'ammoniaque qui, par conséquent, doit avoir pour formule empirique $C^{40}H^{17}NO^{16}$.

	I.	II	Équivalents.	Calcul.
Carbone...	59,92	59,80	40	60,168
Hydrogène.	4,94	4,82	17	4,218
Azote.....	3,74	3,76	1	3,545
Oxygène...	31,40	31,62	16	32,039

L'hydrogène trouvé par l'expérience ne s'accorde pas bien avec celui que donne le calcul; cela doit sans doute être attribué à la propriété hygroscopique de l'opiammon, ou parce que l'opiammon soumis à l'analyse étant encore jaunâtre, retenait des traces d'une matière dont il sera question plus loin.

Quoique l'oppiammon possède les propriétés des corps qu'on désigne sous le nom d'*amides*, je ne crois cependant pas qu'on puisse la formuler par $NH^2 + C^{40}H^{15}O^{16}$.

Je reviendrai plus tard sur sa constitution.

IV. — *Acide xanthopénique* (xanthopensaure).

Je désigne sous ce nom un corps qui se produit lorsqu'on soumet l'opiammon à l'action des alcalis; c'est un acide azoté qui se caractérise par la couleur jaune de ses sels.

Quand on verse de la potasse caustique sur l'opiammon, il n'est pas attaqué de suite et il ne se dégage pas d'ammoniaque. Peu de temps après, il se dissout; la couleur de la dissolution est d'un beau jaune orange, et il se dégage beaucoup d'ammoniaque. La même réaction a lieu avec le carbonate alcalin. En faisant bouillir le liquide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, sa couleur ne change pas; il contient dans cet état de l'opianate et du xanthopénate de potasse, dont on sépare l'acide au moyen de l'acide chlorhydrique qui le précipite en beaux flocons jaunes dans le liquide chaud; on le sépare par le filtre; le liquide filtré laisse déposer des cristaux d'acide opiniaque par le refroidissement. Ce moyen de séparation, cependant, n'est pas suffisant, puisque l'acide xanthopénique lui-même se dissout dans l'eau chaude; il en reste toujours mélangé avec l'acide opianique qui cristallise et semble rester combiné avec lui, de telle façon que les propriétés de ce dernier en sont modifiées à tel point que je fus tenté, au commencement, de regarder ce mélange comme un nouvel acide distinct. L'acide opianique, au lieu de se présenter en petits prismes, se dépose en petits mamelons d'une belle couleur d'un jaune d'urane; cette propriété lui est communiquée, du reste, toujours quand il contient des corps étrangers. Cette disposition ne change même pas après plusieurs cristallisations successives.

Je me suis aperçu bientôt que ce corps est de l'acide opianique coloré par de l'acide xanthopénique en si petite quantité, que la

composition des sels de plomb et d'argent n'en était pas altérée. On l'obtient facilement incolore par l'emploi de l'hypochlorite de soude.

Je n'ai pu examiner l'acide xanthopénique que d'une manière imparfaite par manque de matière. Précipité par un acide, il se présente sous la forme de flocons jaunes; après la dessiccation, c'est une poudre jaune qui paraît cristalline quand on l'examine au microscope. Il est fusible, se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune. Chauffé avec de la chaux mêlée de soude, il dégage de l'ammoniaque.

J'ai constaté que cet acide renferme de l'azote de la manière suivante : $3^{gr},39$ d'opiammon furent traités par un excès de potasse caustique liquide en excès; l'ammoniaque qui se dégageait était reçu dans un appareil qui permettait de le condenser complétement dans de l'acide chlorhydrique. La distillation fut continuée jusqu'à cessation complète du dégagement d'ammoniaque.

L'hydrochlorate d'ammoniaque, traité par le chlorure de platine, donna $1^{gr},451$ de sel double, ce qui correspond à 2,72 pour 100. Cette quantité équivaut à peu près aux trois quarts de la quantité totale d'azote contenue dans l'opiammon. Ainsi, il en résulte que, sous l'influence des alcalis, l'opiammon perd les trois quarts de son azote à l'état d'ammoniaque et se change en acide opianique et xanthopénique, qui, par conséquent, doit contenir le quart de l'azote de l'opiammon.

L'opiammon se dissout facilement à chaud dans l'ammoniaque caustique; si l'on sature cette dissolution par de l'acide chlorhydrique, il s'en sépare seulement de l'acide opianique incolore. Il paraît qu'il ne se forme pas d'acide xanthopénique par l'action de l'ammoniaque.

V. — *Acide sulfipianique* (opianschnufligesaure).

Ce corps se produit par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide opianique, qui se dissout en quantité considérable dans une dissolution chaude d'acide sulfureux sans se déposer par le refroidissement; cette dissolution possède une saveur amère toute particulière et un arrière-goût douceâtre et particulier. Les carbonates de baryte et de plomb se dissolvent dans cette liqueur et forment des sels bien cristallisés.

Quand on fait évaporer à une température modérée la dissolution d'acide opianique dans l'acide sulfureux, le nouvel acide reste à l'état d'une masse cristalline transparente; cette masse est ordinairement rendue un peu humide parce qu'elle contient accidentellement un peu d'acide sulfurique, car il ne s'en trouve jamais dans la dissolution récemment préparée. Elle est inodore. En l'étendant d'eau, elle devient laiteuse et acquiert une forte odeur d'acide sulfureux. La substance blanche qui se sépare est de l'a-

cide opianique. Ce nouvel acide, quand il est à l'état cristallisé, se décompose donc sous l'influence de l'eau en acide opianique et acide sulfureux, mais cela n'a jamais lieu que partiellement.

Les analyses des sels de baryte et de plomb ont montré que ce corps pouvait se représenter par la formule

$$C^{20} H^{6} O^{7} \ddot{S}^{2}.$$

On a dû faire l'analyse des sels desséchés à la température ordinaire et renfermant, par conséquent, encore leur eau de cristallisation, dont ils perdent déjà une portion à une température peu élevée, tandis qu'une autre portion n'en est chassée que quand le sel commence à se décomposer. L'acide nitrique ne déplace pas l'acide de ces sels, le chlore ne les détruit que lentement et incomplétement; on a donc dosé le soufre en le calcinant dans un tube avec un mélange de carbonate de soude et de nitre.

I. 0gr,666 de sel de plomb ont fourni 0,713 d'acide carbonique et 0,180 eau. Pour se mettre à l'abri des erreurs provenant de l'absorption de l'acide sulfureux par la potasse, on a mélangé de l'oxyde puce de plomb avec l'oxyde de cuivre du tube à combustion.

II. 0gr,615 de sel de plomb, décomposés par de l'acide sulfurique, ont donné 0,223 de sulfate de plomb.

III. 0gr,614 ont perdu 0,084 d'eau à 170 degrés.

IV. 0gr,802 calcinés avec du nitre et du carbonate de soude ont donné 0,084 de sulfate de plomb et 0,406 de sulfate de baryte, ou = 8,10 pour 100 de soufre.

A. 0gr,732 de sel de baryte ont perdu 0,058 d'eau à 140 degrés.

B. 0gr,732 ont donné, par l'oxydation de l'acide sulfureux, 0,480 de sulfate de baryte.

C. 0gr,583 de sel de baryte, décomposés par l'acide sulfurique, ont donné 0,179 de sulfate de baryte.

Le sel de plomb contient donc :

	Expérience.	Équivalents.	Calcul.
Carbone	29,23	20	29,17
Hydrogène......	3	12	2,92
Oxygène......	33	17	33,02
Soufre.........	8,10	2	7,81
Oxyde de plomb.	26,67	1	27,08

Le calcul correspond à la formule

$$\dot{Pb} + C^{20} H^{6} O^{7} \ddot{S}^{2} + 6 H O.$$

Les 6 équivalents d'eau, qui sont chassés à 170 degrés, correspondent à 13,10 pour 100 d'eau. L'expérience a donné 13,68. Le sel de baryte $= \dot{Ba} + C^{20} H^{6} O^{7} S^{2} + 3 \dot{H}$. D'après le calcul, il con-

tient 21,87 pour 100 de baryte, 1,19 de soufre et 9,71 d'eau de cristallisation; les expériences A, B, C ont donné les nombres

$\dot{B}a = 20,15$, $S = 9,05$, $\overline{H} = 7,90$.

Je reviendrai plus tard sur la composition et la formation de ce corps; je veux simplement toucher ici la question de savoir s'il faut le représenter par

$$\dot{\overline{H}} + C^{20} \overline{H}^{6} O^{7} \ddot{S}^{2} \text{ ou } \dot{\overline{H}} + C^{20} \overline{H}^{6} O^{6} \dddot{\dot{S}},$$

c'est-à-dire s'il contient 2 équivalents d'acide sulfureux ou 1 équivalent d'acide hyposulfurique. La manière dont il se comporte avec l'eau ferait admettre la première opinion; l'action qu'il exerce sur l'acide sélénieux vient encore à l'appui de cette manière de voir. Quand on l'emploie seul, il n'en est pas altéré; mais, en le mêlant avec de l'acide chlorhydrique, l'acide sélénieux se réduit. Quand on mélange l'acide avec du chlorure d'or, il s'en sépare, au bout de quelque temps, de l'acide opianique et de l'or réduit en tables brillantes à trois et six faces.

Le sel de plomb cristallise en prismes à quatre faces surmontés d'un biseau, et dont les arêtes sont remplacées par de larges faces, de telle façon que les cristaux forment ordinairement des tables hexaèdres. Il ne s'altère pas à l'air libre. A 100 degrés, il devient opaque sans s'effleurir; alors il devient jaune à la lumière. Il perd la moitié de son eau, 3 équivalents, à 130 degrés; à 170 degrés seulement, les trois autres s'en vont, mais il devient jaune et continue à sentir. A une température plus élevée, il fond et perd beaucoup d'acide sulfureux.

Le sel de baryte cristallise en tables rhomboïdales incolores et brillantes. Il se dissout lentement dans l'eau; il perd toute son eau de cristallisation à 180 degrés, devient opaque et commence à se décomposer.

VI. — *Acide sulfopianique* (sulfopiansaure).

Je désigne sous ce nom l'acide qui se produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide opianique.

Quand on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante d'acide opianique, il ne s'opère pas de réaction visible; mais si on laisse tomber la température à 70 degrés, la liqueur perd sa transparence, et il s'y forme un précipité qui ressemble à du soufre et dont la proportion va sans cesse en augmentant. On parvient ainsi à changer tout l'acide opianique en ce nouveau corps, mais il faut employer plusieurs jours. Si l'on chauffe la masse à l'ébullition, le précipité jaune disparaît et se change en un liquide de même couleur qui tombe bientôt au fond du vase où il se solidifie par le refroidissement.

L'acide sulfopianique forme dans cet état une masse amorphe transparente d'une couleur jaune de soufre, qui se ramollit au-dessous de 100 degrés, et qui est complétement liquide à cette température. Si on le chauffe davantage, il se décompose, laisse échapper une fumée jaunâtre qui se condense en fines aiguilles cristallisées; ces aiguilles sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent aisément dans l'alcool. Il brûle avec flamme en dégageant l'odeur d'acide sulfureux. L'alcool le dissout complétement et se colore en jaune; si l'acide a été préalablement fondu, on n'obtient, par l'évaporation spontanée de l'alcool, qu'une masse amorphe transparente; mais si, dans la préparation de l'acide, la température a été ménagée de façon à empêcher la fusion du corps, on l'obtient alors à l'état de petits prismes transparents qui, mis en masse, ont une couleur jaune. Il subit donc, par la fusion, un changement analogue à celui que l'acide opianique subit dans les mêmes circonstances. L'acide sulfurique concentré le dissout et se colore en jaune; en chauffant, la dissolution devient d'un pourpre foncé. Le chlore et les hypochlorites alcalins n'oxydent le soufre qu'il contient que lentement et d'une manière incomplète.

Les alcalis le dissolvent en se colorant en jaune, les acides l'en précipitent non altéré et sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Cependant, après quelque temps, ces dissolutions contiennent du sulfure alcalin.

L'analyse de l'acide sulfopianique a été faite à l'aide d'une quantité considérable de peroxyde de plomb fortement chauffé. La partie antérieure du tube ne contenait que de l'oxyde puce. Dans l'analyse II, j'ai employé du sesquioxyde de manganèse récemment calciné; j'ai constaté, par une expérience préalable, que ce corps absorbe l'acide sulfureux au rouge. En outre, on a fait passer de l'oxygène dans le tube à combustion. L'analyse III montre qu'un très-grand excès d'oxyde de cuivre suffit pour arrêter l'acide sulfureux. Quelques parcelles d'oxyde puce, placées dans le tube à chlorure, ne changèrent point d'aspect et ne laissèrent pas de résidu de sulfate en les dissolvant dans l'acide acétique.

Le soufre a été dosé en plaçant la substance avec un mélange de carbonate de soude et de nitre dans un tube à combustion et chauffant au rouge. Les sulfates furent précipités par la baryte.

I. 0gr,2995 d'acide sulfopianique fondu ont donné 0,533 d'acide carbonique et 0,113 d'eau.

II. 0gr,3925 ont donné 0,755 d'acide carbonique et 0,145 d'eau.

III. 0gr,4425 ont donné 0,851 d'acide carbonique et 0,169 d'eau.

IV. 0gr,344 ont donné 0,357 de sulfate de baryte.

Ces données conduisent aux résultats suivants :

	I et IV.	II.	III.	Équivalents.	Calcul.
Carbone...	53,15	52,52	52,51	20	53,3
Hydrogène.	4,19	4,10	4,24	9	3,9
Oxygène...	28,30	"	"	8	28,44
Soufre.....	14,32	"	"	2	14,28

On peut considérer l'acide sulfopianique comme de l'acide opianique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre = $HO + C^{20} H^{8} O^{7} S^{2}$; sa formation est donc très-simple.

Il m'a été impossible de contrôler le poids atomique de ce corps par l'analyse d'un de ses sels, au moins je n'ai pu obtenir des sels de plomb et d'argent d'une composition constante. L'argent variait de 28 à 37 pour 100 ; d'après la formule que je viens de donner, il devrait en contenir 32,5.

Quand on verse du nitrate d'argent dans une dissolution de sulfopianate d'ammoniaque, il se forme un précipité d'un jaune brunâtre qui se transforme bientôt en sulfure d'argent d'un brun noir. En le filtrant rapidement, on peut le dessécher dans le vide ; cependant sa couleur se fonce ; il est alors déjà fusible sur du papier, sans perte de poids. En brûlant, il dégage, comme l'acide, une vapeur jaune, et laisse du sulfure d'argent.

L'acétate de plomb fournit un précipité volumineux d'un brun orange ; après vingt-quatre heures il devient d'un brun noir. L'ébullition le transforme directement en sulfure de plomb.

On obtient les mêmes résultats lorsqu'on dissout l'acide sulfopianique dans du monosulfure d'ammonium, qu'on volatilise l'excès de base, et qu'on ajoute alors les sels métalliques. Cela prouve que l'acide sulfopianique n'est pas un sulfure, et qu'il ne se combine pas avec les sulfobases, mais bien avec les oxydes.

En opérant sur des quantités plus considérables, j'obtiendrai sans doute des sels de ce corps à un état convenable pour en faire l'analyse. Une étude plus approfondie de ce corps et de ses produits de décomposition me conduira sans doute à des résultats plus remarquables. La substance qui se présente sous la forme d'une fumée jaune, et dont la production semble reposer sur une métamorphose très-simple, est surtout digne de remarque.

L'existence et la composition de ces corps qui proviennent de l'acide opianique semblent donner une explication sur la nature de ce corps. Sous l'influence des acides sulfureux et sulfhydrique, 2 équivalents d'eau sont éliminés et remplacés par 2 équivalents de l'un ou l'autre de ces corps. Il me paraît que l'explication la plus simple de ces faits consiste à admettre que, outre l'atome d'eau que les bases déplacent dans l'acide opianique, il contient, à l'état d'eau, les 2 atomes que l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfu-

reux déplacent, mais dans un état de combinaison tel, que les bases ne peuvent les déplacer, tout comme les bases ne déplacent pas la matière organique contenue dans l'acide sulfobenzoïque.

L'acide opianique me paraît être un acide copulé, dont la copule est composée de 2 équivalents d'eau, à la place de laquelle d'autres corps copulés peuvent entrer.

L'opiammon vient aussi se ranger dans cette série ; on peut le regarder comme une combinaison copulée de 2 équivalents d'acide opianique, dont l'un conserve l'eau comme copule, et l'autre prend de l'ammoniaque $= (C^{20}H^6O^7 + \dot{H}^2 + (C^{20}H^6O^7 + NH^3)$. Les formules suivantes représentent cette manière de voir. L'atome d'eau, mis en dehors, représente celui que les bases éliminent :

Acide opianique $= \dot{H} + (C^{20}H^6O^7 + \dot{H}^2)$,

Acide sulfipianique $= \dot{H} + (C^{20}H^6O^7 + \ddot{S}^2)$,

Acide sulfopianique $= \dot{H} + (C^{20}H^6O^7 + \dot{H}^2)$,

Opiammon $(C^{20}H^6O^7 + \dot{H}^2) + (C^{20}H^6O^7 + NH^3)$.

On pourrait représenter l'opiammon comme de l'opianate acide d'ammoniaque $= (N\dot{H}^4 + C^{20}H^6O^7) + (\dot{H} + C^{20}H^6O^7)$; mais il est évident qu'on ne peut le considérer comme un sel.

Si ces opinions sont vraies, il devient très-probable que la narcotine même appartient à cette série, et qu'elle présente une constitution analogue à celle de l'opiammon, dans lequel on peut, d'après cette manière de voir, admettre la préexistence de l'acide opianique. La narcotine, par sa destruction par la chaleur, répand une odeur analogue à celle de l'acide opianique et ses combinaisons. C'est un fait qui parle encore en faveur de cette opinion.

L'acide opianique, fondu et devenu insoluble, est peut-être un corps tout autre que l'acide opianique cristallisé, mais isomère avec celui-ci ; il doit peut-être son origine à ce que les 2 équivalents d'eau de copule ont été assimilés. Les deux espèces de cristaux qu'on peut y distinguer très-facilement semblent montrer qu'il est un mélange de deux corps distincts, mais qui, pris ensemble, possèdent la composition de l'acide opianique cristallisé.

VII. — *Acide hémipinique* (hemipinsaure).

C'est un produit de l'oxydation de l'acide opianique. Cet acide se prépare difficilement, puisqu'il se détruit sous les mêmes influences que celles qui lui donnent naissance. Voici comme je le prépare : on chauffe de l'acide opianique et de l'oxyde puce de plomb dans l'eau jusqu'à l'ébullition ; on y fait tomber alors, goutte à goutte, de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il commence

à se dégager de l'acide carbonique. Alors on laisse refroidir un peu le liquide, et on ajoute une quantité d'acide sulfurique capable de précipiter tout le plomb dissous ; on filtre et on évapore. Il arrive souvent que les premiers cristaux sont formés d'acide opianique, qu'il est du reste facile de séparer de l'acide hémipinique par cristallisation, celui-ci étant beaucoup plus soluble. L'oxyde puce de plomb seul n'attaque pas l'acide opianique.

L'acide hémipinique cristallise très-régulièrement en prismes obliques à quatre pans, incolores. Il possède une saveur légèrement acide et astringente : il se dissout difficilement dans l'eau froide. La dissolution possède une réaction fortement acide ; l'alcool le dissout facilement. Les cristaux perdent même, sous 100 degrés, 13,73 pour 100 ou 2 équivalents d'eau. (J'ai obtenu, dans deux expériences, 13,33 et 13,60 pour 100.) L'acide effleuri fond à 180 degrés, et se prend en masse cristallisée par le refroidissement. En le chauffant entre deux plaques de verre, il se sublime comme l'acide benzoïque en lames brillantes : il brûle avec flamme. Chauffé avec l'oxyde puce de plomb et de l'acide sulfurique, il paraît se transformer entièrement en acide carbonique et eau : son sel d'ammoniaque cristallisé est inaltérable à l'air, et se dissout facilement. Les sels d'argent et de plomb sont blancs et insolubles. Le sel de plomb se dissout dans l'acétate de plomb, et s'en sépare plus tard en mamelons cristallisés.

Voici les résultats de son analyse :

0gr,292 d'acide desséché à 100 degrés ont donné 0,5665 d'acide carbonique et 0,123 d'eau.

	Expérience.	Équivalents.	Calcul.
Carbone...	52,94	10	53,14
Hydrogène.	4,65	5	4,41
Oxygène...	42,41	6	42,45

0gr,198 de sel d'argent desséché à 150 degrés ont donné 0,0975 d'argent = 52,88 pour 100 d'oxyde.

0gr,130 de sel d'arg. ont donné 0,064 d'arg. = 52,87 p. 100 d'oxyde d'arg.

Ces deux expériences donnent 1293 et 1294 pour le poids atomique de l'acide combiné aux bases.

0gr,841 de sel d'argent ont donné 0,838 d'ac. carbon. et 0,139 d'eau ; d'où

		Équivalents.	Calcul.
Oxyde d'argent.	52,83	1	52,73
Carbone......	27,19	10	27,28
Hydrogène.....	1,83	4	1,81
Oxygène.......	18,10	5	18,18

L'acide hémipinique se représente donc par la formule

$$C^{10} H^4 O^5 = 1301,11,$$

et l'acide effleuri contient 1 équivalent d'eau, que les bases peuvent en éliminer $= \dot{H} + C^{10} H^4 O^5$.

Ainsi, 1 équivalent d'acide opianique, plus 1 équivalent d'oxygène, donnent naissance à 2 équival. d'acide hémipinique. Il contient comme radical la moitié du radical de l'acide opianique; c'est pour cette raison que je lui ai donné le nom d'*acide hémipinique*.

J'ai obtenu également cet acide en faisant réagir directement l'acide sulfurique et l'oxyde puce de plomb sur la narcotine; mais cette préparation ne réussit pas toujours. La narcotine n'est pas attaquée par l'oxyde puce seul; mais quand on verse de l'acide sulfurique dilué sur un mélange d'oxyde puce et de narcotine, la masse s'échauffe et il se produit un dégagement très-vif d'acide carbonique; la dissolution qui reste après la réaction possède une couleur jaune et une saveur très-amère; d'après la nature et la durée de la réaction, le liquide contient de la *cotarnine*, de l'acide opianique, et peut-être d'autres produits. L'acide carbonique qui se dégage possède parfois l'odeur du cyanogène; cependant je n'ai jamais pu prouver la présence de ce corps.

J'ai obtenu une fois une quantité considérable d'acide hémipinique, en traitant un mélange de narcotine et de peroxyde de manganèse par de l'acide chlorhydrique assez concentré; la masse s'échauffa fortement en dégageant beaucoup d'acide carbonique sans la moindre odeur de chlore libre. Cependant ce mode de préparation est incertain; quelquefois on n'obtient que l'acide opianique, dans quelques cas on n'obtient même aucun des deux acides précédents. Si l'on chauffe le liquide à l'ébullition après que la réaction a cessé, la vapeur d'eau qui s'en échappe excite le larmoiement; en la condensant, il s'en sépare un corps oléagineux, qui a l'odeur d'une combinaison organique chlorée.

VIII. — *Cotarnine* (cotarnin).

Je désigne sous ce nom une base organique nouvelle, qui se produit en même temps que l'acide opianique; elle contient l'azote de la narcotine. On la retrouve dans les eaux mères dont l'acide opianique s'est séparé. Pour la débarrasser du sulfate de manganèse et de la narcotine non décomposée, on porte le liquide à l'ébullition; on le sature ensuite par du carbonate de soude; on filtre pour séparer le précipité d'oxyde de manganèse. Le liquide, filtré, neutralisé par de l'acide chlorhydrique, est précipité par du chlorure de platine qui forme un composé assez peu soluble avec la nouvelle base, pour qu'on puisse le laver à l'eau froide. Il ne faut cependant pas opérer ces précipitations dans des liqueurs trop étendues.

On peut aussi la précipiter au moyen du bichlorure de mercure.

Je m'étais d'abord servi d'un autre moyen, mais très-probablement une portion de la base nouvelle était décomposée par l'excès de soude. Je n'en parle que parce qu'il peut servir à expliquer la formation d'un corps que je mentionnerai plus tard.

Après avoir concentré fortement la liqueur, de façon à en séparer une forte portion du sel de manganèse, on la traitait par un excès de carbonate de soude et on évaporait le tout à siccité. La masse sèche, reprise par l'alcool, lui cède des principes qui le colorent en brun foncé, et la dissolution possède un goût très-amer. L'alcool est ensuite évaporé; on étend le résidu sirupeux avec de l'eau, on le neutralise par un peu d'acide chlorhydrique, et on le mélange à chaud avec une dissolution de chlorure de platine; par le refroidissement, le sel double se dépose à l'état de mamelons transparents d'une couleur jaune rouge.

Préparé de cette façon, le sel double ne pouvait contenir de la narcotine; on avait employé un excès de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique dans la préparation; l'ébullition du mélange avait été prolongée pendant longtemps, et, en outre, le mélange avait été traité par la soude; aussi l'ammoniaque n'en précipitait-il pas de narcotine.

La narcotine a été extraite de ce sel en le pulvérisant et le mettant dans de l'eau bouillante dans laquelle on fait passer de l'hydrogène sulfuré. Le liquide jaune qui passe lorsqu'on filtre pour séparer le sulfure de platine, retenant du chlorhydrate de cotarnine, est ensuite traité par de l'hydrate de baryte. On l'évapore à siccité et on le reprend par de l'alcool qui laisse le carbonate de baryte et le chlorure de barium.

J'ai obtenu la cotarnine en masse jaune rayonnée. L'eau et l'alcool la dissolvent aisément, et prennent une couleur jaune intense. Elle a une saveur très-amère et une réaction légèrement alcaline. Quand on la chauffe, elle fond, se carbonise en répandant une odeur désagréable. Le charbon est difficile à incinérer, mais il brûle sans laisser de résidu.

Quand on la sature par l'acide chlorhydrique, elle se dessèche en une masse jaune amorphe dans laquelle se montrent parfois des noyaux cristallins. Les alcalis ne la précipitent pas de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique; les chlorures de mercure et de platine, ainsi que l'acide tannique, la précipitent au contraire.

Le sel double de mercure forme un précipité volumineux d'un jaune pâle qui devient cristallin bientôt après. Quand on essaye de faire la précipitation dans des liqueurs chaudes et étendues, elle ne s'opère pas; mais par le refroidissement, le sel se dépose en petits prismes d'un jaune pâle. Il paraît subir une modification dans sa composition, quand on cherche à le faire recristalliser.

Le sel double de platine, formé à froid, ressemble beaucoup au chlorure double de platine et d'ammonium. Quand on précipite à chaud, il ne se dépose que par le refroidissement, et forme de petits mamelons transparents de couleur jaune-rougeâtre. Ce sel semble aussi se modifier quand on veut le redissoudre, et paraît contenir de l'ammoniaque. Quand on le fait bouillir avec de l'eau de baryte, la base se détruit, et il se forme du noir de platine.

Je dois réserver pour plus tard l'examen de la composition de la cotarnine. Je veux cependant, comme renseignement, donner ici les nombres que j'ai obtenus, sans y attacher beaucoup d'importance, n'étant pas assuré de la pureté de mes produits.

I. $0^{gr},111$ de sel double de platine ont donné 0,0255 de platine = 22,97 pour 100.

II. $0^{gr},5785$ de sel double de platine d'une seconde préparation ont donné 0,131 de platine = 22,64 pour 100.

I. $0^{gr},593$ de sel double de platine d'une seconde préparation ont donné 0,761 d'acide carbonique et 0,171 d'eau.

II. 0,3276 de sel double de platine d'une seconde préparation ont donné 0,412 d'acide carbonique et 0,102 d'eau.

I. $0^{gr},532$ de sel double de platine, calcinés avec de la soude à la chaux, ont donné 0,283 de chlorure d'ammonium et de platine.

II. $0^{gr},643$ de sel double de platine, calcinés avec du carbonate de soude, etc., ont donné 0,628 de chlorure d'argent.

I. $0^{gr},623$ de sel double de mercure, dissous dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et précipités par l'hydrogène sulfuré, ont donné 0,274 de sulfure de mercure.

II. $0^{gr},433$ du même sel, calcinés par du carbonate de soude, etc., ont donné 0,363 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},600$ du même sel, calcinés avec de la soude à la chaux, ont donné 0,238 de chlorure double d'ammonium et de platine.

Ces données correspondent à

	I.	II.	Équivalents.	Calcul.
Platine....	22,97	22,64	1	22,9
Chlore....	24,07	"	3	24,7
Carbone...	35,04	34,35	26	36,3
Hydrogène.	3,20	3,46	14	3,2
Azote.....	4,44	"	1	3,3
Oxygène...	10,26	"	5	9,6

	Expériences.	Équivalents.	Calcul.
Mercure...	37,95	2	37,9
Chlore....	20,68	3	19,9
Azote.....	2,52	1	2,6
Carbone...	"	26	"
Hydrogène.	"	14	"
Oxygène...	"	5	"

La composition de la cotarnine serait donc $= C^{26} H^{13} N O^5$;

La composition du sel double de platine $= Pt\,Cl^2 + H\,Cl$ + cotarnine;

La composition du sel double de mercure $= 2Hg\,Cl + H\,Cl$ + cotarnine.

Le dernier contient donc 1 atome de chlorure métallique de plus que le premier.

Même en supposant que la formule que je viens de donner soit la véritable formule de la cotarnine, comme il existe encore des doutes sur la composition de la narcotine, toute explication sur la décomposition de cet alcaloïde par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique ne peut être qu'incertaine : en admettant la formule de M. Regnault pour la narcotine :

$$= C^{48} H^{21} NO^{15},$$

sa transformation, dans les produits que nous venons de désigner, se ferait au moyen de 6 équivalents d'oxygène :

1 atome de cotarnine	=	$C^{26} H^{13} N O^{5}$
1 atome d'acide opianique.	=	$C^{20} H^{9} \quad O^{10}$
2 atomes d'acide carbonique	=	$C^{2} \quad O^{4}$
2 atomes d'eau.	=	$H^{2} \quad O^{2}$
		$C^{48} H^{24} N O^{15} + O^{6}$

IX. — *Acide humopinique* (humopinsaure).

Je désigne sous ce nom un produit acide de la nature l'humus qui se produit dans la décomposition de la narcotine par la chaleur.

Quand on chauffe la narcotine au bain d'huile dans un vase de platine, à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, elle commence à se colorer et acquiert enfin une couleur d'un jaune rougeâtre foncé. Vers 220 degrés, elle se boursoufle tout à coup en dégageant une très-grande quantité de gaz ammoniac presque pur.

Le résidu se solidifie en une masse très-boursouflée, qui est d'un brun pur après la pulvérisation; il est composé essentiellement d'acide humopinique.

Pour le purifier, on fait digérer la poudre avec de l'acide chlorhydrique, on le lave, on le dissout ensuite dans la potasse caustique, qui acquiert une couleur d'un rouge jaune foncé; on sursature cette dissolution par de l'acide chlorhydrique qui en précipite l'acide humopinique, et le précipité formé ressemble à de l'hydrate de peroxyde de fer. On le lave, on le dissout dans l'alcool qui laisse un léger résidu d'une substance terne. La dissolution alcoolique, versée goutte à goutte dans de l'eau, forme avec elle une émulsion d'une couleur rouge de chair foncé. En évaporant l'alcool, l'acide humopinique reste à l'état d'une masse d'un brun foncé.

L'acide humopinique est un corps amorphe, rouge-brun foncé. Il fond quand on le chauffe, et brûle avec flamme, en répandant une odeur de narcotine. Il est insoluble dans les acides étendus et dans l'eau; la dissolution alcoolique est d'un jaune rouge foncé. Les alcalis

le dissolvent en prenant une couleur safranée. Ces dissolutions donnent des précipités bruns foncés gélatineux avec les sels de plomb et de baryte. En faisant bouillir l'acide humopinique avec de l'eau pendant longtemps, il devient insoluble dans l'ammoniaque; les alcalis et l'alcool ne le dissolvent plus que difficilement et laissent toujours un corps brun-noirâtre qu'ils ne dissolvent pas; il ressemble complétement à l'humine (*humin*).

I. 0gr,311 d'acide précipité d'une dissolution alcoolique, desséchés à 120 degrés et brûlés par l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, ont donné 0,729 d'acide carbonique et 0,148 d'eau.

II. 0gr,341 d'acide non purifié par l'alcool ont donné 0,807 d'acide carbonique et 0,154 d'eau; d'où

	I.	II.
Carbone...	64,00	64,62
Hydrogène.	5,28	5,01
Oxygène...	30,72	30,17

En admettant $C^{48}H^{24}NO^{15}$ pour formule de la narcotine et en supposant que la chaleur la dédouble en 1 équivalent d'ammoniaque, et le corps brun, qui devient acide humopinique en s'emparant de 2 équivalents d'eau, la composition de cet acide pourrait se représenter par la formule

$$C^{48}H^{23}O^{17};$$

ce qui donnerait

Carbone...	64,4
Hydrogène.	5,1
Oxygène...	30,5

Mais elle se représente également bien en admettant, par la formule de M. Liebig,

$$C^{40}H^{20}NO^{12};$$

et supposant qu'elle se transforme directement dans le corps brun qui fixerait 2 équivalents d'eau en se combinant aux alcalis, l'acide humopinique serait alors $= C^{40}H^{20}O^{14}$, ou

Carbone...	64,52
Hydrogène.	5,36
Oxygène...	31,12

Cette composition le placerait dans la série des humus avec lesquels il a beaucoup d'analogie, quoique, d'un autre côté, on ne peut méconnaître ses rapports avec les corps de nature résineuse. Le sel qu'il forme avec le baryte m'a donné 18,0 pour 100 de baryte. Ce nombre vient à l'appui de la dernière hypothèse, puisqu'en admettant que l'acide perde 1 équivalent d'eau, il devrait en contenir 17,4 pour 100 d'après la formule ci-dessus.

Je dois, du reste, signaler une circonstance qui jette du doute sur la simplicité admise dans la composition de la narcotine.

En faisant chauffer dans l'eau la masse brune qui provient de

la destruction de la narcotine par le feu, celle-ci colore l'eau en jaune et retient de l'acide humopinique, précipitable par les acides, mais combiné avec un corps qui est une base organique nouvelle, soluble dans l'eau et positivement différente de la narcotine et de la cotarnine. On peut extraire cette base de l'acide humopinique brut au moyen de l'acide chlorhydrique. Ce corps est précipité alors par les sels de mercure ou de platine, mais il est toujours souillé par un autre produit qui colore les précipités en bleu ou en vert bleuâtre, et qui donne, avec le perchlorure de fer, une couleur d'un bleu noir indéterminé (1). J'ai pu obtenir assez de sels doubles pour reconnaître le caractère spécial de la base. Ils sont solubles dans l'eau chaude. Le sel de mercure se dépose en mamelons blancs, celui de platine est coloré en rouge jaunâtre. Ce dernier se boursoufle considérablement par la chaleur et laisse un squelette très-volumineux de platine métallique. $0^{gr},052$ ont laissé un résidu de 0,007 de platine = 13,14 pour 100. Je n'ai pas fait d'autres recherches sur cette base; elle constitue, sans doute, un produit de décomposition d'une action secondaire.

X. — *Acide apophyllénique* (apophyllensaure).

Je ne suis pas parvenu à produire ce corps à volonté. Je n'en ai obtenu qu'une quantité telle, qu'il m'a été impossible de déterminer sa composition; mais quelques-unes de ses propriétés sont si caractéristiques que je n'ai pas hésité à le regarder comme un corps particulier et à lui donner un nom.

Il contient de l'azote. Il cristallise sous deux formes différentes, suivant qu'il est anhydre ou hydraté. Lorsqu'il contient de l'eau de cristallisation, il forme des octaèdres à base rhomboïdale très-allongée qui, d'après les mesures de mon ami M. Hausmann, se rapprochent de la forme octaèdre à base carrée, dont les angles sont d'environ 106°28′, 103°24′, et les angles de la base ont 92 degrés et 88 degrés environ. Les sommets sont tronqués par une face horizontale. Sur cette face peut naître un biseau incliné de 103°,24 sur les arêtes latérales. Les cristaux se clivent très-facilement parallèlement à leur base; la face clivée présente un reflet nacré, absolument comme les cristaux d'apophylite, auxquels ils ressemblent parfaitement, ce qui m'a décidé à lui donner le nom qu'il porte. Ils perdent très-facilement leur eau en conservant leur forme et deviennent laiteux. Cela arrive à une température inférieure à 100 degrés, et ces cristaux perdent ainsi 9 pour 100 d'eau.

(1) Quand on chauffe de la narcotine dans des tubes bouchés renfermant de l'eau à une température de 200 degrés, elle s'y dissout complétement, et forme une dissolution neutre et amère qui produit la même coloration avec les sels de fer.

L'acide apophyllénique ne se dissout que lentement et difficilement dans l'eau ; il ne s'en dépose que difficilement et après un long temps à l'état d'octaèdres ou quand sa cristallisation ne se fait pas dans des liqueurs saturées à l'ébullition. Quand on fait cristalliser l'acide par le refroidissement d'une liqueur bouillante, il cristallise en prismes allongés réunis, dont la forme n'a pu être déterminée, et qui ne sont pas efflorescents. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Il a une saveur légèrement acide et un peu astringente. Quand on le chauffe, il fond, se charbonne en dégageant un corps oléagineux qui, à en juger par son odeur, ne peut être que la quinoléine (*chinolin*) et possède une réaction fortement alcaline.

L'acide apophyllénique semble former des sels solubles avec toutes les bases; son sel ammoniacal cristallise en tables, il est très-soluble et ne donne pas de précipité avec les sels de baryte et de plomb. Il ne se forme pas directement de précipité avec un sel d'argent; mais après quelques minutes, il se produit des petits cristaux étoilés, qui forment bientôt de petits groupes d'aiguilles fines et blanches, analogues aux acolithes. Ce sel d'argent détone avec autant de facilité que l'oxalate quand on le chauffe. Le peu de matière qui reste après la détonation est composé d'une masse charbonneuse qui laisse une éponge d'argent blanc.

Voilà tout ce que je puis dire sur cet acide, j'espère que cela suffira pour le reconnaître s'il se présente dans d'autres cas. Je l'ai obtenu en préparant la cotarnine.

J'ai dit que, pour isoler la cotarnine, je précipitais, par l'hydrogène sulfuré, le platine du sel double qu'elle forme avec ce métal, que le chlorhydrate de cotarnine était ensuite décomposé par un excès d'hydrate de baryte, et qu'après avoir desséché la masse, je la reprenais par de l'alcool. Les résidus de sels de baryte, brûlés sur une lame de platine, se charbonnaient; je les fis bouillir avec de l'acide sulfurique dilué : il se produisit une dissolution jaune intense, qui déposait des cristaux d'acide apophyllénique; celui-ci s'obtient incolore en le faisant recristalliser. J'avais cru que cet acide se produisait en même temps que la cotarnine lorsqu'on laissait réagir trop longtemps le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique dans la préparation de l'acide opianique, mais l'expérience n'a pas confirmé cette vue. Il est probablement un produit de la décomposition du sel double de platine.

XI. — *Action de la potasse caustique sur la narcotine.*

La narcotine subit, quand on la chauffe avec une lessive très-concentrée de potasse, une modification très-remarquable, sans perdre, à ce qu'il paraît, ni du carbone ni de l'azote sous quelque forme que ce soit. Cette modification consiste en ce que cette base

se change en un corps électro-négatif qui se combine avec les bases, mais qui possède la propriété de se changer si facilement en narcotine, que je n'ai pu l'isoler jusqu'à présent. Il est très-probable que cette modification consiste dans l'élimination de l'eau, et que la narcotine se reforme en la fixant de nouveau.

Une lessive étendue et bouillante est sans action sur la narcotine; mais, quand on la chauffe dans une lessive concentrée jusqu'au point de faire bouillir celle-ci, la narcotine fond en gouttelettes qui se portent au fond du liquide, et conserve cette forme même en la secouant fortement avec le liquide et en laissant l'action se prolonger; il ne se dégage pas de trace d'ammoniaque: ce corps forme une masse qui ressemble, pour la consistance et l'aspect, à la térébenthine.

Il se dissout très-facilement dans l'eau en la colorant en jaune; si l'on chauffe cette dissolution, elle se trouble, et à la chaleur de l'ébullition, elle se remplit d'un précipité volumineux de fines aiguilles qui, d'après l'analyse, sont composées de narcotine. Ce n'est qu'après une ébullition prolongée qu'on parvient à régénérer toute la narcotine. On trouve de l'alcali libre dans la dissolution, et une petite quantité d'un corps qui la colore en jaune.

Pour éviter les périphrases, je nomme ce corps *narcotinsaure kali,* narcotinate de potasse.

Si l'on abandonne le narcotinate de potasse, débarrassé de lessive, à lui-même, il ne devient opaque et cristallin qu'après quelques jours, et il se dissout encore partiellement dans l'eau.

L'alcool dissout parfaitement ce corps. En évaporant une dissolution alcoolique, il reste une masse amorphe transparente, qui se dissout complétement dans l'eau. Si l'on mélange la dissolution alcoolique avec de l'eau, elle reste d'abord transparente, mais laisse déposer de la narcotine après quelque temps : cet effet s'obtient directement quand on chauffe. On obtient la dissolution alcoolique en traitant la narcotine par une dissolution de potasse dans l'alcool; elle s'y dissout en très-grande quantité à chaud., et forme une liqueur visqueuse qui ne cristallise pas par le refroidissement.

Le narcotinate de potasse est insoluble dans l'éther. Il se dissout cependant dans un mélange d'alcool et d'éther. Il ne s'altère pas au bout de plusieurs mois dans ces dissolutions.

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à ces dissolutions, il s'en sépare du chlorure de potassium. L'ammoniaque précipite de la narcotine dans le liquide filtré. Chaque fois qu'on traite une dissolution de narcotinate de potasse par un acide, le liquide renferme un sel de narcotine. En employant de l'acide acétique, même en excès, dans ce traitement, la narcotine n'en est précipitée par l'ammoniaque qu'au bout de quelque temps ou bien après que la liqueur a été chauffée. En ajoutant l'acide acétique prudemment,

de façon à ce que la liqueur reste alcaline, la narcotine s'en dépose après quelque temps.

Quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de narcotinate de potasse, elle se prend en une masse transparente gélatineuse, dans laquelle il se forme bientôt beaucoup de cristaux prismatiques. En filtrant le liquide et lavant la masse solide avec l'alcool, puis avec de l'eau, celle-ci dissout beaucoup de bicarbonate de potasse, et il reste sur le filtre une grande quantité de cristaux de narcotine.

Le liquide alcoolique contenait cependant une très-grande quantité de narcotinate de potasse, et il déposa peu à peu des cristaux de deux formes. La plupart de ceux-ci étaient formés de narcotine; les plus petits, réunis en petits mamelons blancs, étaient moins solubles dans l'éther. Cependant, en essayant de les isoler, on n'obtint que de la narcotine.

Les sels de baryte et de chaux ne sont pas précipités par les dissolutions de narcotinate de potasse. Quand on le mêle avec du sel ammoniac, il se dégage de l'ammoniaque, et peu de temps après, la narcotine commence à se déposer. Le narcotinate de potasse forme un précipité d'un jaune pâle (peut-être blanc) avec le nitrate d'argent. Il est si soluble dans l'eau, qu'il ne se produit pas dans des liquides étendus, et qu'on ne peut le laver; il se dissout également dans l'ammoniaque. La dissolution aqueuse devient bientôt brune, puis noire; si on la chauffe, cet effet se produit directement, et le verre se couvre d'un miroir métallique brillant, qui a une couleur rouge de cuivre noirâtre par réflexion, et d'un bleu verdâtre par transmission (1). C'est un mélange de sous-oxyde d'argent (?) avec beaucoup de narcotine, qu'on peut en extraire par l'alcool.

Le liquide qu'on obtient après la filtration possède une couleur jaune. Il doit nécessairement contenir des produits de la décomposition de la narcotine, et entre autres de l'acide opianique, quoique la quantité d'oxyde d'argent de la combinaison soit beaucoup trop faible pour détruire complétement la narcotine.

Si l'on mêle du narcotinate de potasse avec de l'acétate de plomb, il se forme un précipité très-volumineux d'une couleur jaune pâle de chair; il est probablement blanc à l'état de pureté. Il se dissout facilement dans un excès de sel de plomb; on peut cependant le laver parfaitement à l'eau pure. En le traitant, encore humide, par de l'acide sulfurique dilué, et séparant le sulfate de plomb par le filtre, le liquide qui passe contient du sulfate de nicotine. Il se comporte de la même manière avec l'acide acétique. Quand on le dessèche, il se dissout dans l'alcool, mais laisse un léger résidu insoluble dans ce véhicule; il contient un peu de carbonate de

(1) C'est ou du sous-oxyde ou du carbure d'argent. L'acide nitrique étendu le transforme en écailles blanches et brillantes d'argent, qui se dissolvent entièrement ensuite.

plomb. La dissolution alcoolique filtrée fut traitée par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le plomb. Le liquide, séparé du sulfure de plomb concentré à une température très-modérée, déposa deux sortes de cristaux : des prismes transparents bien définis, et des petits mamelons cristallisés d'une manière moins nette.

Les premiers étaient de la narcotine, mais tous les moyens que j'employai pour les séparer furent inutiles. Quand on traite cette masse entière de cristaux par un acide ou par un alcali, on n'y trouve que de la narcotine. Les eaux mères avaient un goût amer et précipitaient par l'ammoniaque; mais si on les traitait d'abord par de l'acide sulfurique, le précipité formé par l'ammoniaque était deux fois plus considérable.

Toutes ces propriétés paraissent venir à l'appui des opinions que j'ai émises plus haut, c'est-à-dire que la narcotine se change en un corps électro-négatif qui se porte sur d'autres bases, mais qui se transforme de nouveau en narcotine, aussitôt qu'on essaye de le séparer de la base à laquelle il est uni.

Quoique le sel de plomb fût impur, je cherchai cependant à en déterminer approximativement la quantité de métal; $1^{gr},755$, desséchés à 100 degrés et décomposés par l'acide sulfurique, ont donné 0,905 de sulfate de plomb = 37,9 pour 100 d'oxyde de plomb. Ceci donne le poids atomique de 2284 pour l'acide narcotinique, ce qui équivaut, à peu près, à la moitié du poids atomique de la narcotine, calculé, d'après la formule de M. Liebig, = 4673. On pourrait peut-être admettre que l'atome de la narcotine se partage en 2 atomes d'acide narcotinique, et qu'en même temps il s'en sépare les éléments de 2 atomes d'eau; alors le poids atomique de l'acide narcotinique devient = 2224, ce qui se rapproche assez du nombre trouvé.

XII. — *Action du chlore sur la narcotine et sur l'acide opianique.*

En terminant, je désire mentionner quelques phénomènes peu étudiés, et qui pourront être de quelque utilité dans des recherches futures sur la narcotine ou sur les autres bases organiques.

La narcotine devient jaune à la température ordinaire quand on la place dans du chlore sec : cet effet se produit plus nettement à 100 degrés; elle prend alors une couleur jaune-orange. Il ne paraît pas que la narcotine perde visiblement de l'eau; il se forme du gaz chlorhydrique. Si l'on verse de l'eau sur la masse, celle-ci se gonfle beaucoup comme s'il se formait un hydrate : une partie se dissout, une autre reste insoluble. La dissolution, qui est d'un jaune brunâtre, possède une saveur très-amère. La couleur de cette dissolution se fonce par l'ébullition à l'air libre; elle est aussi d'un vert brun; elle perd de l'acide chlorhydrique, et enfin il se dépose dans la dissolution, qui est devenue très-acide, un corps résinoïde d'un brun noir. Il se dissout dans l'eau pure. L'ammoniaque forme

un précipité grisâtre volumineux dans cette dissolution ; ce précipité est composé essentiellement de narcotine. Le liquide, séparé du précipité formé par l'ammoniaque, est d'un rouge brun.

Le résidu du traitement de la narcotine par le chlore, et qui est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool. Sa dissolution est d'un rouge jaune foncé; quand on l'évapore, elle se comporte comme la dissolution aqueuse, mais seulement le corps résinoïde qui se dépose dans ce cas est insoluble dans l'eau. L'ammoniaque fournit un précipité de narcotine colorée dans les eaux mères.

L'acide opianique n'est pas attaqué par le chlore à la température ordinaire; si on le fond dans ce gaz, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique en se colorant en jaune, et enfin en rouge jaune. Il paraît que la température influe sur les quantités d'hydrogène qui sont ainsi enlevées à l'acide opianique, mais il semble difficile d'atteindre les limites qui ne donnent que des produits simples. L'acide opianique, ainsi traité, se solidifia à l'état amorphe : il était insoluble dans l'eau ; l'alcool le dissolvait, en prenant une couleur d'un jaune foncé. Par le refroidissement de la dissolution, il se déposa un corps brun clair, mais amorphe. En versant une dissolution alcoolique dans de l'eau, il se forme une espèce d'émulsion, quand on la chauffe, les flocons se rassemblent en une masse brune, à moitié fondue et résinoïde. Il se forme dans l'eau beaucoup d'acide chlorhydrique : le corps brun est fusible, répand une odeur de myrrhe, s'enflamme en dégageant d'épaisses vapeurs de gaz chlorhydrique. Il se dissout dans les alcalis ; les acides le précipitent de ces dissolutions. Il est probable que l'acide opianique, ayant pour copule l'acide chlorhydrique, a pour formule $C^{20}H^{6}O^{7} + 2HCl$.

Rectification au Mémoire de M. Ch. Matteucci, *sur la mesure de la force nerveuse* (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XI, page 403).

Trompé par de faux souvenirs, j'avais cru que les expériences de MM. Dulong et Despretz conduisaient à admettre que la chaleur développée par la respiration d'un animal était plus grande que celle qu'il cède au calorimètre. J'avais cru alors pouvoir déduire la force musculaire, en l'attribuant à cet excès d'action chimique qui, au lieu de donner de la chaleur, produirait de l'électricité que pourrait exciter la force nerveuse. Or, les expériences de MM. Dulong et Despretz ont prouvé exactement le contraire, c'est-à-dire que la chaleur trouvée est plus grande que celle qui est due à la respiration. Il en résulte que l'application que j'avais voulu faire du nombre trouvé pour l'équivalent en force nerveuse de l'électricité, ne peut avoir lieu. Je m'empresse de rectifier cette erreur.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1844.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	754,24	+17,0		753,62	+16,6		753,78	+15,9		755,11	+11,4		+19,0	+11,0	Nuageux..............	O.
2	756,60	+16,0		756,21	+18,3		755,73	+19,0		754,30	+14,9		+20,0	+10,0	Très-nuageux.........	O.
3	749,02	+18,9		749,08	+21,2		748,69	+21,7		750,14	+15,0		+22,5	+13,0	Couvert..............	S. O.
4	753,76	+17,0		754,66	+18,8		755,02	+20,4		756,37	+14,9		+21,0	+11,4	Couvert..............	O. S. O. fort.
5	754,55	+13,5		753,77	+15,8		752,89	+23,4		752,83	+17,4		+23,8	+12,4	Couvert..............	E. S. E.
6	749,85	+19,5		750,91	+19,6		749,91	+22,3		751,87	+17,4		+22,9	+15,0	Couvert..............	O.
7	754,82	+17,6		754,52	+20,6		753,79	+19,0		753,03	+15,0		+21,5	+11,9	Nuageux..............	S. O. fort.
8	752,13	+17,0		752,51	+17,8		752,93	+18,0		754,40	+12,3		+20,1	+11,0	Très-nuageux.........	O. S. O.
9	754,56	+16,4		752,93	+19,0		753,00	+18,7		751,77	+12,6		+20,0	+10,1	Nuageux..............	O. S. O.
10	748,38	+16,8		747,29	+16,5		745,65	+16,9		745,40	+14,2		+16,8	+13,0	Pluie................	S. O.
11	753,69	+15,4		753,98	+17,5		753,65	+20,0		753,08	+15,3		+20,1	+12,0	Nuageux..............	N. O.
12	748,97	+15,0		748,42	+19,4		748,46	+19,7		750,29	+15,4		+20,9	+13,0	Couvert..............	S. O. fort.
13	751,87	+16,3		751,65	+18,1		750,90	+17,9		749,19	+14,4		+20,0	+13,4	Couvert..............	S. O.
14	746,34	+16,6		743,54	+15,7		741,82	+18,1		744,09	+12,5		+18,3	+13,1	Pluie................	S. fort.
15	746,97	+16,3		747,52	+16,1		748,18	+16,8		750,56	+14,3		+17,4	+12,3	Couvert..............	O.
16	755,69	+14,7		756,84	+15,9		757,15	+17,9		757,96	+13,2		+18,0	+12,8	Couvert..............	O.
17	756,57	+17,9		756,14	+18,3		755,78	+19,5		757,15	+15,0		+20,0	+10,1	Couvert..............	S. O.
18	759,66	+15,3		759,71	+17,3		760,12	+18,2		761,30	+12,9		+19,1	+10,8	Quelques nuages......	N. O. fort.
19	761,22	+14,2		760,78	+17,0		760,22	+17,4		759,65	+12,4		+18,5	+ 8,9	Beau.................	N. O.
20	757,33	+15,3		756,72	+18,4		755,22	+22,2		753,83	+17,5		+22,5	+12,0	Couvert..............	O. N. O.
21	751,65	+16,5		751,67	+17,0		751,19	+17,8		751,51	+12,6		+22,9	+15,0	Couvert..............	O.
22	751,29	+16,5		750,90	+19,1		750,20	+18,8		751,08	+13,1		+20,6	+10,1	Nuageux..............	N. O.
23	749,99	+15,2		749,27	+16,0		748,13	+15,5		748,59	+13,0		+17,0	+12,0	Pluie................	E. N. E.
24	748,67	+12,4		748,86	+13,4		749,29	+13,5		752,44	+10,5		+14,6	+12,0	Pluie................	N. O.
25	755,35	+14,6		756,00	+17,4		756,97	+15,1		758,76	+12,8		+19,2	+ 8,5	Nuageux..............	O. S. O.
26	759,54	+15,5		759,48	+15,7		759,25	+16,6		759,66	+14,1		+16,5	+10,2	Couvert..............	N. O.
27	760,04	+15,2		759,81	+16,6		759,64	+16,5		760,27	+14,1		+17,2	+11,1	Couvert..............	O. N. O.
28	760,95	+15,4		760,66	+16,2		759,93	+17,6		759,98	+14,6		+18,0	+ 9,9	Nuageux..............	N. N. E.
29	759,98	+15,2		759,61	+18,5		759,01	+19,7		759,01	+14,0		+20,1	+ 9,0	Beau.................	E.
30	759,26	+16,8		758,97	+17,6		758,54	+19.2		759,88	+15,8		+19,5	+10,5	Serein...............	E.
31	763 83	+16,9		763,83	+19,5		763,84	+20,8		765,00	+16,2		+21,9	+10,0	Serein...............	N. E.
1	752,79	+17,0		752,55	+18,4		752,14	+19,6		752,52	+14,5		+20,8	+11,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	753,84	+15,7		753,53	+17,4		753,15	+18,8		753,71	+14,3		+19,5	+11,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,633
3	756,41	+15,5		756,28	+17,0		756,00	+17,4		756,93	+13,9		+18,9	+10,8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 6.811
	754,41	+16,0		754,19	+17,6		753,83	+18,5		754,47	+14,2		+19,7	+11,5	... Moyenne du mois...... + 15°,6	

NOTE SUR LA PRÉSENCE DU PLOMB A L'ÉTAT D'OXYDE OU DE SEL DANS DIVERS PRODUITS ARTIFICIELS;

PAR M. E. CHEVREUL.

Plusieurs motifs m'engagent à publier quelques faits relatifs à la présence du plomb à l'état d'oxyde ou de sel dans divers produits artificiels; non que ces faits aient en eux-mêmes une grande importance; mais par les conséquences de diverses sortes qu'on peut déduire de leur connaissance, ils ne manquent pas d'un certain intérêt.

J'ai déjà eu l'occasion de faire remarquer à l'Académie l'inconvénient qu'il peut y avoir d'ajouter aux étoffes de laine des matières métalliques susceptibles de produire avec le soufre qu'elles contiennent naturellement, des sulfures colorés, lorsque ces étoffes sont destinées soit à recevoir des impressions sur fond blanc ou de couleur claire, soit à recevoir de la teinture une couleur claire unie, par la raison que sous l'influence de la chaleur de la vapeur ou celle de l'eau liquide servant de bain de teinture, il se forme un sulfure coloré sur toutes les parties de l'étoffe qui sont imprégnées de matière métallique. Je fus consulté, il y a plusieurs mois, sur la cause d'une teinte brune que prenaient des châles tissés en Picardie depuis six mois environ, lorsqu'ils étaient exposés au contact de la vapeur d'eau, quand même ils n'avaient reçu aucune préparation. Je reconnus bientôt que la chaîne seule s'était colorée, et comme celle-ci était *encollée*, il me sembla que la matière métallique se trouvait dans la colle-forte dont on avait fait usage. L'expérience confirma ma prévision, car je trouvai de l'oxyde de plomb et très-peu d'oxyde de cuivre, non-seulement dans l'encollage tel qu'il avait été employé, mais encore dans la colle-forte même qui avait servi à le préparer.

La proportion de l'oxyde de plomb était telle, que l'eau dans laquelle on faisait dissoudre l'encollage ou la colle-

forte se colorait fortement par l'eau d'acide sulfhydrique. Je parvins à obtenir le plomb à l'état métallique de la matière incinérée. J'ai appris, après cette expérience, que la colle-forte avait été préparée dans les environs de Lille, et qu'on y avait ajouté de la céruse; heureusement qu'elle n'était pas de nature à être employée comme aliment. Quoi qu'il en soit, la connaissance de ce fait intéresse les fabricants de tissus de laine, et c'est dans l'espoir qu'elle leur sera utile que j'ai cru devoir lui donner le plus de publicité possible.

Il y a quelques années qu'une blanchisseuse de Sèvres, madame P***, me fit demander par un de mes élèves d'où pouvaient provenir des taches brunes qui apparaissaient, lorsqu'elle passait à la lessive, pour la première fois, des chemises, des draps, etc., faits avec de la toile de coton. Les dommages que plusieurs de ces accidents lui occasionnèrent, l'excitèrent tellement à en chercher la cause, qu'elle finit par découvrir que ces toiles provenaient d'une des fabriques les plus considérables de France, dont le dépôt de Paris était tenu par une de ses pratiques. Elle me fit passer un échantillon de toile neuve, ainsi que la matière alcaline qu'elle employait pour sa lessive et qu'elle se procurait à la Villette. Je reconnus la présence du sulfate de plomb dans l'apprêt de cette toile, et enfin, ayant trouvé que la matière alcaline était un mélange de soude de potasse et de chaux très-sulfurées, il n'y eut plus de doute pour moi que les taches étaient produites par la réaction des sulfures alcalins sur le sulfate de plomb contenu dans l'apprêt.

Sans examiner ici la question d'hygiène que l'on peut élever sur les inconvénients que peut avoir l'usage de toile imprégnée de sulfate de plomb pour la santé, il n'est pas douteux que l'on doit proscrire le procédé au moyen duquel on donne du corps, de la fermeté à la toile, en ajoutant du sulfate de plomb à l'apprêt; et il convient d'autant plus de le faire, que le sulfate de chaux, employé aujourd'hui à cet usage

dans beaucoup d'établissements, n'a aucun inconvénient.

Je ferai quelques réflexions relatives à la recherche des matières métalliques dans le corps de l'homme et celui des animaux. En parlant de la composition du bouillon de la compagnie hollandaise, j'ai rapporté des expériences d'après lesquelles il m'a semblé qu'on ne doit pas considérer comme élément essentiel à la nature des animaux et des plantes, le cuivre qu'ils peuvent présenter à l'analyse. Effectivement la quantité de ce métal est variable, quoique toujours très-faible, et il peut manquer absolument. Si un sel cuivreux pénètre, par l'intermédiaire de l'eau, du sol dans les végétaux, si un sel cuivreux, des poussières cuivreuses, pénètrent, par l'intermédiaire d'aliments ou d'une manière quelconque, dans les animaux, dans le corps de l'homme, cette pénétration est, selon moi, toujours accidentelle. C'est conformément à cette manière de voir, que, dans un écrit sur la *matière considérée dans les êtres vivants*, j'ai distingué trois classes de principes immédiats : des principes essentiels à l'existence des êtres ; des principes qui, quoique nécessaires, ne sont pas essentiels, en ce sens que, s'ils manquent, ils peuvent être remplacés par d'autres ; enfin, des principes accidentels qui peuvent manquer absolument sans aucun inconvénient.

Je mets le plomb, comme le cuivre, au nombre des principes accidentels des êtres organisés (1), et, à ce sujet, je ferai quelques remarques relativement à la présence de ce métal qu'on déduirait d'analyses faites dans une circonstance dont je vais parler.

Ayant fait mettre du coton, de la soie et de la laine dans des eaux alcalines, pour les démonstrations du Cours que je professai l'année dernière aux Gobelins, on vit avec étonnement la laine se colorer en brun dans des eaux de soude de baryte, de strontiane et de

(1) C'est aussi l'opinion de MM. Flandin et Danger.

chaux, qui avaient été préparées pour mes expériences de recherches avec des alcalis parfaitement purs; je reconnus bientôt l'oxyde de plomb agissant sous l'influence de l'alcali et du soufre de la laine, pour être la cause de la coloration de cette dernière. Mais d'où venait cet oxyde que je retrouvai dans les eaux alcalines, en les soumettant à l'action de l'acide sulfhydrique? Il provenait des flacons dans lesquels ces eaux avaient séjourné pendant plusieurs mois, et il était évident que le verre de ces flacons était un mélange de verre proprement dit et du verre *plombeux* appelé cristal. J'avais, dès 1828, signalé l'erreur dont le cristal pouvait être la cause, lorsque dans la recherche de l'arsenic par les procédés alors en usage en médecine légale, on chauffait la matière présumée contenir de l'arsenic avec une matière charbonneuse dans un tube de verre renfermant de l'oxyde de plomb. (*Voyez* une Lettre que j'adressai à M. Lefrançais-Lalande, imprimée dans un Mémoire de M. Guerre, avocat à Lyon, pour Mme D***, accusée de parricide.) Ici le même fait, l'existence de l'oxyde de plomb dans le verre, pourrait conduire à un résultat erroné, je ne dis pas dans des recherches de médecine légale seulement, mais dans des recherches quelconques. C'est donc pour prévenir toute erreur que je rappellerai une discussion qui s'est élevée entre plusieurs chimistes relativement à la présence de l'oxyde de plomb dans des réactifs, et particulièrement dans la potasse à l'alcool. Suivant M. Dupasquier, de Lyon, connu de l'Académie par des travaux intéressants dans plusieurs branches de la chimie, la potasse dite à l'alcool des fabricants de produits chimiques de Paris contiendrait de l'oxyde de plomb. Suivant M. Louyet, de Bruxelles, qui s'est occupé de recherches sur l'absorption de plusieurs matières délétères par les plantes, la potasse à l'alcool de la maison Robiquet, Boyveau et Pelletier en serait absolument dépourvue, mais elle contiendrait de petites quantités d'alumine, de silice de

fer et de platine. Sans prétendre m'ériger en juge entre MM. Dupasquier et Louyet, il est évident qu'il résulte de mes observations que des alcalis, potasse, soude, baryte, strontiane et chaux, dépourvus d'oxyde de plomb conservés en solution dans des flacons de verre plombeux, peuvent dissoudre une quantité notable de cet oxyde.

Enfin je crois utile, en terminant cette Note, de rappeler le passage suivant d'un Rapport fait à l'Académie(1) : « Le » grand usage que l'on fait aujourd'hui, dans plusieurs arts, » de composés vénéneux, tels que sels arsenicaux, cui- » vreux, etc., etc., doit éveiller l'attention; car il est pos- » sible, par exemple, que des eaux qui ont servi à laver des » étoffes imprégnées de compositions arsenicales aient dans » quelque lieu une influence fâcheuse sur les animaux. Il » est possible que le même effet soit produit par des ma- » tières contenant de l'arsenic qu'on aura enfouies, et qui, » disséminées par les eaux souterraines, pourront être ame- » nées à la surface du sol loin du lieu où on les a dé- » posées. »

Je faisais le Rapport dans lequel se trouve le passage précédent, le 11 et le 18 mars 1839, et la même année je lus dans les *Mémoires de la Société royale des Sciences, Lettres et Arts de Nancy*, de l'année 1838, qui venaient de paraître, une Note de M. Braconnot intitulée : *Sur une circonstance qui peut induire en erreur dans la recherche de l'arsenic*. Voici le premier alinéa de cette Note : « Depuis en- » viron trente ans qu'un fabricant de papier peint prépare » ses couleurs avec diverses substances minérales, plusieurs » familles, habitant successivement la maison voisine de » son établissement, ont éprouvé les symptômes suivants » avec plus ou moins d'intensité : douleurs de tête, lassi- » tude, nausées, digestion pénible, coliques presque conti-

(1) Voyez tome VIII des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, page 380. Le passage cité se trouve à la page 400.

» nuelles, dévoiement, enflûre et engourdissement des » jambes, découragement, tristesse, à la suite desquelles af- » fections plusieurs membres de ces familles moururent. » De nouvelles victimes ayant encore succombé, il y a en- » viron deux ans, on soupçonna que l'eau du puits pouvait » contenir des substances vénéneuses employées dans la fa- » brique; mais l'examen que nous en fîmes alors ne fit rien » découvrir, et les habitants actuels de cette maison conti- » nuèrent à faire usage de cette eau. Ils se rétablissaient » même sensiblement, lorsque tout à coup les symptômes » signalés ci-dessus se manifestèrent avec tant de violence, » que l'empoisonnement parut évident. Invités de nouveau, » M. Simonin et moi, à examiner l'eau de ce puits, il nous » fut facile d'y reconnaître la présence de l'arsenic, lequel » était associé à de l'alcali, à de l'alumine et à une matière » colorante. »

M. Braconnot termine sa Note « en invitant instamment » l'autorité chargée de la salubrité publique à surveiller » avec le plus grand soin ces sortes de fabriques. »

Certes, si j'eusse connu, à l'époque où je rédigeai le Rapport que j'ai rappelé, la Note de M. Braconnot, je n'aurais pas manqué de la mentionner, comme une des preuves les plus fortes à l'appui du passage que j'ai cité.

Conclusions.

1°. On voit qu'il est aussi nécessaire de soustraire les étoffes de laine au contact des matières plombeuses qu'à celui des matières cuivreuses, lorsqu'elles doivent être soumises à l'action de la vapeur ou de l'eau chaude, pour conserver un fond blanc ou recevoir des couleurs claires.

2°. Les étoffes de laine ou la colle qui a servi à l'encollage de leur chaîne, aussi bien que les étoffes de coton apprêtées avec une préparation de plomb, qui ont donné lieu aux phénomènes signalés dans cette Note, soumises à l'épreuve de l'eau d'acide sulfhydrique que j'ai proposée il y a plusieurs

années, donnent lieu à une coloration frappante pour tous les yeux, et propre conséquemment à prévenir les inconvénients provenant de la présence de l'oxyde de plomb.

3°. Dorénavant, dans les recherches de chimie ou de médecine légale qui auraient le plomb ou ses composés pour objet, il est indispensable de soumettre, avant tout, les réactifs alcalins à des expériences propres à constater qu'ils sont exempts d'oxyde de plomb, et qu'ils n'en ont pas reçu du contact des vases de verre dans lesquels on a pu mettre leurs solutions.

SUR LA THÉORIE DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. EUG. PELIGOT.

(Note lue à l'Académie des Sciences dans la séance du 26 août 1844.)

Je me propose de faire connaître quelques expériences entreprises dans le but de confirmer une théorie de la fabrication de l'acide sulfurique à laquelle j'ai été conduit par les recherches sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux, que j'ai publiées en 1841.

Depuis les célèbres expériences de MM. Clément et Desormes relatives à cette importante question, de nombreux travaux ont été entrepris dans l'espoir de la résoudre complétement. Je n'abuserai pas des moments de l'Académie en traçant l'historique, d'ailleurs bien connu, des modifications successives que ces travaux y ont apportées; je prendrai la question au point où l'ont amenée les recherches les plus récentes dont elle a été l'objet.

Presque tous les chimistes s'accordent à considérer les cristaux qui se forment quand on met en présence l'acide sulfureux, l'acide hypoazotique et l'eau comme jouant un rôle essentiel dans la production manufacturière de l'acide sulfurique. On sait que ces cristaux se produisent dans des circonstances nombreuses, et qu'ils fournissent de l'acide

sulfurique et un composé oxygéné de l'azote quand on les met en contact avec l'eau; leur composition, restée longtemps incertaine, malgré les nombreuses analyses qui en ont été faites, a été fixée, en 1840, par M. de la Provostaye, qui a signalé leur production au moyen des acides hypoazotique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable.

Les faits observés par M. de la Provostaye l'ont conduit à introduire quelques modifications nouvelles dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; sans contester le mérite et l'exactitude de ces faits, je pense que leur application à cette théorie laisse encore beaucoup à désirer, attendu que la production de l'acide sulfurique paraît être tout à fait indépendante de l'existence et conséquemment de la nature de ces produits, auxquels on a donné le nom fort impropre de *cristaux des chambres de plomb*.

Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication, accident très-rare aujourd'hui, par suite des perfectionnements qu'elle a reçus.

Ces résultats constants de l'opération manufacturière ont sans doute conduit M. Berzelius à interpréter d'une autre manière les phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. « Lorsque le gaz oxyde nitrique entre en contact
» avec l'air, dit le célèbre chimiste suédois, il se convertit aux
» dépens de celui-ci en acide nitreux, qui, combiné avec
» l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux
» aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux, et
» l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfu-
» rique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide
» sulfurique aqueux et se condenser; quant à l'acide nitreux,
» il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite

» la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide » sulfureux et d'air humide (1). »

M. Mitscherlich adopte à peu près la même théorie; il admet « que le deutoxyde d'azote, en se combinant avec l'oxygène de l'air, produit de l'acide nitreux, qui cède l'oxygène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfurique (2). »

Les opinions de MM. Berzelius et Mitscherlich, tirées d'ouvrages dont la publication est déjà ancienne, ont été probablement modifiées par les travaux récents qui ont été faits sur ce sujet : il n'est plus possible aujourd'hui d'admettre l'existence de l'acide nitreux aqueux; j'ai démontré, en outre, dans le travail dont j'ai rappelé le titre au commencement de cette Note, que le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique (AzO^4) par son contact avec l'oxygène atmosphérique, et non pas en acide nitreux (AzO^3), ainsi que le supposent ces théories. On sait enfin que l'acide sulfureux n'a d'action sur l'acide hypoazotique que sous l'influence d'une forte pression.

La théorie que je vais exposer me semble expliquer d'une manière simple et satisfaisante tous les phénomènes qui se passent réellement dans la fabrication de l'acide sulfurique : elle repose sur les faits suivants :

1°. L'acide sulfureux décompose l'acide azotique; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hypoazotique.

2°. L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux.

3°. L'acide azoteux, sous l'influence d'une quantité d'eau

---

(1) *Traité de Chimie* de M. Berzelius, édition française de M. F. Didot, 1830, tome II, page 10.

(2) *Éléments de Chimie* de M. Mitscherlich, traduits par M. Valerius, 1836, tome II, page 64.

plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

4°. Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
&AzO^5, Aq + SO^2 = SO^3, Aq + AzO^4;\\
&2\,AzO^4 + Aq = AzO^3 + AzO^5, Aq\ ;\\
&3\,AzO^3 + Aq = 2\,AzO^2 + AzO^5, Aq\ ;\\
&AzO^2 + 2\,O = AzO^4 \ldots\ldots \text{etc.}
\end{aligned}$$

Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig: le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représentée par 1,51 est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse-acide, et qui contient de 27 à 34

d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très-énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil de Liebig et colorent le liquide en vert; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité tant que tout l'acide azotique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique; aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité: chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis d'un jaune orangé. Quand l'acide azotique est entièrement détruit, il redevient incolore.

Quand l'acide azotique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur qui résulte de la dissolution de l'acide azoteux dans l'acide azotique faible et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide azotique étendu d'eau.

Lorsque l'expérience est terminée, et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très-délicates qui constatent la présence des moindres traces d'acide azotique, que le liquide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux; il est absolument privé d'acide azotique ou de tout autre composé de l'azote. En mettant, en effet, ce liquide en contact avec une dissolution incolore de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, et en opérant avec les précautions usitées pour que la température ne s'élève pas, aucune coloration en brun, en rouge ou en rose ne se manifeste; la moindre

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, lés vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique,

même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est inutile de faire remarquer combien la théorie que je viens de développer se trouve confirmée par la pratique actuelle de la fabrication de l'acide sulfurique. On sait, en effet, que le procédé généralement adopté aujourd'hui par les manufacturiers consiste à faire arriver l'acide sulfureux dans une première chambre de plomb qui renferme des vases remplis d'acide azotique au degré commercial; il n'est pas douteux que l'action commence par la transformation de cet acide en vapeurs nitreuses qui, se répandant à cause de leur grande volatilité dans toutes les parties de l'appareil dans lesquelles affluent l'eau et l'air, régénèrent sans cesse l'acide azotique nécessaire à la conversion du gaz sulfureux en acide sulfurique. La quantité de vapeur d'eau qui arrive dans les différentes parties de l'appareil est trop considérable pour que les réactions puissent se passer autrement, et pour que la formation des cristaux des chambres soit admissible.

En considérant la faculté que possède le gaz sulfureux de détruire et de chasser complétement l'acide azotique dissous dans une quantité d'eau même considérable, ainsi que cela résulte des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux doit être entièrement exempt d'acide azotique. Cette considération est très-importante pour la pratique; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande d'acide azotique dont la présence est nuisible pour certaines opérations, notamment quand l'acide sulfurique est destiné à la dissolution de l'indigo.

J'ai fait quelques expériences pour constater l'efficacité de cette réaction, considérée comme moyen de purifier l'acide sulfurique. J'ai ajouté à de l'acide sulfurique du commerce marquant 65 degrés, une petite quantité d'acide

azotique, et je l'ai soumis à l'action du gaz sulfureux ; l'acide azotique n'a pas été détruit, ainsi qu'on pouvait le prévoir, car cette destruction exige l'intervention d'une certaine proportion d'eau à l'état libre, agissant sur les produits mêmes de la décomposition de l'acide azotique. Il est vraisemblable que l'acide azotique qui se trouve dans l'acide sulfurique concentré y existe sous la forme des cristaux étudiés par M. de la Provostaye, lesquels sont solubles dans cet acide. Cette hypothèse rend compte du fait de la persistance de l'acide azotique dans l'acide sulfurique du commerce dont la température a été portée, pour la concentration, jusqu'à 326 degrés; si l'acide azotique était libre, il se dégagerait à une température bien moins élevée; on sait, au contraire, que les cristaux de M. de la Provostaye n'entrent en vapeur qu'à la température de l'ébullition du mercure.

Les résultats sont très-différents quand on opère sur de l'acide sulfurique étendu d'eau; on a ajouté à de l'acide sulfurique marquant 65 degrés au pèse-acide, un volume d'eau égal au sien. Le mélange marquait 47 degrés; on y a versé 5 centimètres cubes d'acide azotique à 38 degrés. Le gaz sulfureux, mis en contact avec ce liquide chauffé à 60 degrés, a déterminé immédiatement la production de vapeurs rutilantes; employé en excès, il a fait disparaître entièrement l'acide azotique, car le liquide restant n'a produit aucune coloration par son contact avec le sulfate de fer dissous dans l'acide sulfurique pur.

La même expérience a été faite sur de l'acide provenant des chambres de plomb; la densité de ce liquide était représentée par 1,530 (50 degrés au pèse-acide); il contenait de l'acide azotique qui a disparu entièrement sous l'influence de l'acide sulfureux en excès.

Ces résultats m'auraient conduit à proposer l'action du gaz sulfureux sur l'acide sulfurique faible comme un procédé manufacturier propre à fabriquer de l'acide sulfurique

dépouillé d'acide azotique, si M. Payen ne m'avait appris, depuis la rédaction de ce travail, que cette méthode de purification est déjà mise en pratique dans plusieurs usines; ils montrent, dans tous les cas, combien il importe pour les fabricants d'acide sulfurique, de produire, autant que possible, leur acide des chambres sous l'influence d'un excès d'acide sulfureux.

MÉMOIRE SUR LES VARIATIONS DE NIVEAU DE LA MÉDITERRANÉE ;

PAR M. AIMÉ.

On a déjà fait des tentatives pour reconnaître s'il existe des marées proprement dites appréciables dans la Méditerranée; mais les résultats auxquels on est arrivé ont paru peu satisfaisants à l'Académie des Sciences, car elle a pensé devoir, dans ses instructions à la Commission scientifique de l'Algérie, recommander l'étude de ces marées à la personne chargée de s'occuper des questions de physique générale. A mon arrivée à Alger, j'ai fait établir, avec l'autorisation du directeur des travaux du port, une échelle de marées, et les observations ont été commencées immédiatement. Pendant les premières années, depuis 1838 jusqu'en 1840, la hauteur de la mer était notée quatre fois par jour. Plus tard, le nombre d'observations a été augmenté. Enfin, il y a quelques mois, l'ingénieur en chef a fait construire un appareil au moyen duquel la hauteur de la mer est indiquée d'une manière continue par un crayon adapté à un flotteur, et qui s'appuie constamment sur un cylindre entouré d'une feuille de papier, et mû par un mouvement d'horlogerie.

Pour reconnaître quel degré de confiance on devait ac-

corder aux indications données par les maréomètres qui avaient été placés dans le port, et dans un lieu à l'abri du mouvement des vagues, j'ai cru convenable d'en aller établir un autre en dehors de la jetée, et dans un endroit où la mer est tout à fait libre dans ses mouvements.

Les nombres obtenus par les deux échelles observées en même temps, à différentes époques, ont prouvé que le niveau moyen dans l'intérieur du port était le même que celui du dehors. Voici le résultat de la comparaison de ces hauteurs :

DATES.	ÉTAT DE LA MER.	ÉCHELLE dans le port.	ÉCHELLE en dehors du port.	DIFFÉRENCES.
		centim.	centim.	centim.
13 juillet.........	Houleuse.	62,0	65,4	— 3,4
15 juillet.........	Petite houle.	41,5	43,9	— 2,4
16 juillet.........	Ridée.	39,5	39,9	— 0,4
18 juillet.........	Calme.	47,0	47,1	— 0,1
20 juillet.........	Calme.	60,0	58,4	1,6
22 juillet........	Calme.	60,0	59,9	0,1
21 juin...........	Petites vag.	62,5	60,4	2,1
22 juin...........	Calme.	60,0	58,9	1,1
3 août...........	Petites vag.	48,0	58,4	— 0,4
3 août...........	Moutonne.	49,0	46,9	2,1
8 août...........	Petites vag.	68,5	67,9	0,6
9 octobre........	Houleuse.	61,0	61,4	— 0,4
20 décembre......	Petite houle.	83,0	84,4	— 1,4
Moyenne............		57,0	57,0	

Les causes qui modifient le niveau de la mer sont : les brises, les vents, les courants, la pression atmosphérique et les marées. Comme les effets produits par chacun de ces agents en particulier sont à peu près de même grandeur, il a été assez difficile de les isoler. Nous n'entrerons pas ici dans des détails inutiles sur la méthode que nous avons suivie pour arriver à ce résultat. Nous supposerons que les marées luni-solaires sont connues, et toutes les observations

qui seront présentées au commencement de ce Mémoire se trouveront rapportées aux valeurs qu'elles auraient eues si les marées n'existaient pas.

Influence de la pression atmosphérique sur la hauteur du niveau de la mer.

Dans un Mémoire présenté en 1839 à l'Académie des Sciences, j'ai cherché à établir que la principale cause des oscillations de niveau de la Méditerranée était la variation de la pression atmosphérique. Depuis cette époque, en continuant le même genre d'observations, j'ai trouvé une confirmation du fait que j'avais annoncé. Déjà, en 1836, M. Daussy, en discutant des observations de marée faites dans le port de Lorient, avait reconnu l'influence atmosphérique, et il avait donné le nombre 15,5 comme exprimant le rapport des variations barométriques à celles du niveau de la mer. J'ai aussi cherché, de mon côté, à déterminer la valeur de ce rapport, et, comme on va le voir par le tableau suivant qui a été dressé au moyen des observations de janvier, février, mars, avril et mai de 1843, je suis parvenu à un nombre un peu différent du précédent.

On ne pouvait pas conclure à priori que les mouvements de la Méditerranée devaient correspondre à ceux du baromètre, suivant le rapport inverse des densités de l'eau et du mercure; car si les variations de pression barométrique avaient eu lieu sur toute l'étendue de la Méditerranée, il est clair que le niveau de la mer n'aurait pas dû changer, le détroit de Gibraltar étant trop resserré pour permettre à l'eau d'entrer ou de sortir avec facilité; mais il paraît, au contraire, que la pression atmosphérique moyenne est toujours à peu près la même, de sorte que quand il y a augmentation de pression sur un point, il y a diminution dans un autre peu éloigné du premier.

Hauteur barométrique.	Niveau moyen de la mer.	Variations du niveau de la mer.	Hauteur barométrique.	Niveau moyen de la mer.	Variations du niveau de la mer.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
757,5	388,4		763,5	300,8	
758,5	381,5	6,9	764,5	287,5	13,3
759,5	364,9	16,9	765,5	270,5	17,0
760,5	349,3	15,6	766,5	256,3	14,0
761,5	325,9	23,4	767,5	256,3	00,0
762,5	313,1	12,8	768,5	245,8	10,5
763,5	300,8	12,3	769,5	230,9	14,9

La variation moyenne du niveau de la mer est 13mm,1, quand celle du baromètre est 1 millimètre.

Les hauteurs barométriques ont été ramenées à zéro de température, et la température moyenne de la mer a été de 15 degrés environ.

Le rapport des densités du mercure à zéro de température et de l'eau de la mer Méditerranée à 15 degrés, est environ celui de 13,2 à 1 ; et il est à peu près égal à celui que nous avons trouvé pour les variations de niveau.

Influence du vent sur la hauteur de la mer.

Nous venons de dire comment agit la pression atmosphérique sur le niveau de la mer, et nous admettrons dorénavant qu'elle se comporte suivant la loi indiquée. Par conséquent, pour reconnaître l'influence des vents sur les changements de niveau, il suffira de comparer ces niveaux à des époques peu éloignées les unes des autres. Quand la pression barométrique aura été la même, les différences de hauteur obtenues nous indiqueront les différences d'effets produits par les vents.

Tableau des variations de niveau produites par les vents.

DATES.	PRESSION barométrique.	VENTS.	HAUTEUR de la mer.	VARIATIONS de hauteur.	HAUTEUR de la mer calculée.
	mm		mm	mm	mm
1 juin............	761	E.N.E.	145	110	
9 juin............	761	Nul.	255	120	337
24 juin............	761	O.N.O	375	"	"
1 juillet..........	764	E.N.E.	95	130	"
8 juillet..........	764	Nul.	225	95	294
14 juillet..........	764	O.	320	"	"
6 septembre.......	762	Nul.	290	214	306
16 septembre.......	762	O.N.O.	504	128	"
20 septembre.......	762	Nul.	376		306

Nous voyons, par ces exemples, que les vents d'est font baisser le niveau de la mer, et qu'au contraire les vents d'ouest le font monter. En discutant un grand nombre d'observations, nous avons reconnu que les choses se passent toujours de la même manière. La variation moyenne, produite par les coups de vent d'est ou d'ouest, est environ de 10 à 12 centimètres; mais, dans certains cas assez rares, elle peut aller jusqu'à 20 centimètres. Les vents du sud sont toujours plus ou moins à l'ouest et ils font généralement monter le niveau de la mer. Les vents du nord font tantôt baisser, tantôt monter le niveau, suivant qu'ils sont à l'est ou à l'ouest.

La remarque que nous présentons touchant l'influence de la direction des vents est assez générale sur la Méditerranée. Des observations, faites à Naples, conduisent à la même conséquence; et, dans sa *Description des côtes de l'Algérie,* le capitaine Bérard rapporte que sur celles de Provence et de Languedoc, c'est aussi le vent d'est qui abaisse le niveau de la mer, et le vent d'ouest qui le fait monter. Nous ajouterons enfin que nous avons trouvé le même résultat à Oran et à Bone.

plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

4°. Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$AzO^5, Aq + SO^2 = SO^3, Aq + AzO^4;$$
$$2\,AzO^4 + Aq = AzO^3 + AzO^5, Aq\ ;$$
$$3\,AzO^3 + Aq = 2\,AzO^2 + AzO^5, Aq\ ;$$
$$AzO^2 + 2\,O = AzO^4 \ldots\ldots \text{etc.}$$

Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig: le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représentée par 1,51 est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse-acide, et qui contient de 27 à 34

d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très-énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil de Liebig et colorent le liquide en vert; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité tant que tout l'acide azotique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique; aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité: chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis d'un jaune orangé. Quand l'acide azotique est entièrement détruit, il redevient incolore.

Quand l'acide azotique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur qui résulte de la dissolution de l'acide azoteux dans l'acide azotique faible et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide azotique étendu d'eau.

Lorsque l'expérience est terminée, et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très-délicates qui constatent la présence des moindres traces d'acide azotique, que le liquide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux; il est absolument privé d'acide azotique ou de tout autre composé de l'azote. En mettant, en effet, ce liquide en contact avec une dissolution incolore de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, et en opérant avec les précautions usitées pour que la température ne s'élève pas, aucune coloration en brun, en rouge ou en rose ne se manifeste; la moindre

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique,

sité et de direction suivant les saisons, et que, vers le soir, cette brise tombe, puis reparaît quelques heures plus tard, en soufflant dans une autre direction. Cette brise fait encore ressentir son effet quand un coup de vent a lieu, car on remarque que le vent qui a soufflé dans le jour change de direction et varie de force quand vient la nuit.

L'apparition des brises est, en général, d'autant plus constante qu'on les observe dans les lieux plus voisins de l'équateur. A Alger, leur régularité est déjà bien remarquable.

Par suite de l'existence de ces brises, le niveau de la mer éprouve une variation quotidienne qui dépend de leur orientation par rapport aux côtes, de leur intensité et de leur durée.

Si la mer n'avait pas de marées, on pourrait reconnaître facilement la variation moyenne mensuelle de la mer produite par les brises. Il suffirait d'observer les hauteurs de la mer d'heure en heure, pendant un mois; et en prenant les moyennes de chacune de ces séries d'observations aux mêmes heures, on obtiendrait vingt-quatre nombres qui représenteraient exactement l'effet moyen mensuel.

Si, au contraire, il existe une marée sensible, ces nombres ne représenteront plus seulement l'effet des brises, mais ils indiqueront en même temps celui de la marée solaire.

La marée est le résultat des actions simultanées du soleil et de la lune; or, si l'on considère chacun de ces astres en particulier, on voit que le soleil produit une marée qui a lieu tous les jours aux mêmes heures, et que la lune en produit une autre qui rétrograde tous les jours d'environ trois quarts d'heure. Comme la marée luni-solaire est très-faible pour la Méditerranée, nous admettrons que chacune des marées solaires et lunaires, prises isolément, a constamment la même grandeur.

Cette hypothèse étant une fois admise, il est évident que

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique ,

même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est inutile de faire remarquer combien la théorie que je viens de développer se trouve confirmée par la pratique actuelle de la fabrication de l'acide sulfurique. On sait, en effet, que le procédé généralement adopté aujourd'hui par les manufacturiers consiste à faire arriver l'acide sulfureux dans une première chambre de plomb qui renferme des vases remplis d'acide azotique au degré commercial; il n'est pas douteux que l'action commence par la transformation de cet acide en vapeurs nitreuses qui, se répandant à cause de leur grande volatilité dans toutes les parties de l'appareil dans lesquelles affluent l'eau et l'air, régénèrent sans cesse l'acide azotique nécessaire à la conversion du gaz sulfureux en acide sulfurique. La quantité de vapeur d'eau qui arrive dans les différentes parties de l'appareil est trop considérable pour que les réactions puissent se passer autrement, et pour que la formation des cristaux des chambres soit admissible.

En considérant la faculté que possède le gaz sulfureux de détruire et de chasser complétement l'acide azotique dissous dans une quantité d'eau même considérable, ainsi que cela résulte des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux doit être entièrement exempt d'acide azotique. Cette considération est très-importante pour la pratique; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande d'acide azotique dont la présence est nuisible pour certaines opérations, notamment quand l'acide sulfurique est destiné à la dissolution de l'indigo.

J'ai fait quelques expériences pour constater l'efficacité de cette réaction, considérée comme moyen de purifier l'acide sulfurique. J'ai ajouté à de l'acide sulfurique du commerce marquant 65 degrés, une petite quantité d'acide

» nuelles, dévoiement, enflûre et engourdissement des
» jambes, découragement, tristesse, à la suite desquelles affections plusieurs membres de ces familles moururent.
» De nouvelles victimes ayant encore succombé, il y a environ deux ans, on soupçonna que l'eau du puits pouvait
» contenir des substances vénéneuses employées dans la fabrique; mais l'examen que nous en fîmes alors ne fit rien
» découvrir, et les habitants actuels de cette maison continuèrent à faire usage de cette eau. Ils se rétablissaient
» même sensiblement, lorsque tout à coup les symptômes
» signalés ci-dessus se manifestèrent avec tant de violence,
» que l'empoisonnement parut évident. Invités de nouveau,
» M. Simonin et moi, à examiner l'eau de ce puits, il nous
» fut facile d'y reconnaître la présence de l'arsenic, lequel
» était associé à de l'alcali, à de l'alumine et à une matière
» colorante. »

M. Braconnot termine sa Note « en invitant instamment
» l'autorité chargée de la salubrité publique à surveiller
» avec le plus grand soin ces sortes de fabriques. »

Certes, si j'eusse connu, à l'époque où je rédigeai le Rapport que j'ai rappelé, la Note de M. Braconnot, je n'aurais pas manqué de la mentionner, comme une des preuves les plus fortes à l'appui du passage que j'ai cité.

Conclusions.

1°. On voit qu'il est aussi nécessaire de soustraire les étoffes de laine au contact des matières plombeuses qu'à celui des matières cuivreuses, lorsqu'elles doivent être soumises à l'action de la vapeur ou de l'eau chaude, pour conserver un fond blanc ou recevoir des couleurs claires.

2°. Les étoffes de laine ou la colle qui a servi à l'encollage de leur chaîne, aussi bien que les étoffes de coton apprêtées avec une préparation de plomb, qui ont donné lieu aux phénomènes signalés dans cette Note, soumises à l'épreuve de l'eau d'acide sulfhydrique que j'ai proposée il y a plusieurs

années, donnent lieu à une coloration frappante pour tous les yeux, et propre conséquemment à prévenir les inconvénients provenant de la présence de l'oxyde de plomb.

3°. Dorénavant, dans les recherches de chimie ou de médecine légale qui auraient le plomb ou ses composés pour objet, il est indispensable de soumettre, avant tout, les réactifs alcalins à des expériences propres à constater qu'ils sont exempts d'oxyde de plomb, et qu'ils n'en ont pas reçu du contact des vases de verre dans lesquels on a pu mettre leurs solutions.

SUR LA THÉORIE DE LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ;

PAR M. EUG. PELIGOT.

(Note lue à l'Académie des Sciences dans la séance du 26 août 1844.)

Je me propose de faire connaître quelques expériences entreprises dans le but de confirmer une théorie de la fabrication de l'acide sulfurique à laquelle j'ai été conduit par les recherches sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux, que j'ai publiées en 1841.

Depuis les célèbres expériences de MM. Clément et Desormes relatives à cette importante question, de nombreux travaux ont été entrepris dans l'espoir de la résoudre complétement. Je n'abuserai pas des moments de l'Académie en traçant l'historique, d'ailleurs bien connu, des modifications successives que ces travaux y ont apportées ; je prendrai la question au point où l'ont amenée les recherches les plus récentes dont elle a été l'objet.

Presque tous les chimistes s'accordent à considérer les cristaux qui se forment quand on met en présence l'acide sulfureux, l'acide hypoazotique et l'eau comme jouant un rôle essentiel dans la production manufacturière de l'acide sulfurique. On sait que ces cristaux se produisent dans des circonstances nombreuses, et qu'ils fournissent de l'acide

sulfurique et un composé oxygéné de l'azote quand on les met en contact avec l'eau; leur composition, restée longtemps incertaine, malgré les nombreuses analyses qui en ont été faites, a été fixée, en 1840, par M. de la Provostaye, qui a signalé leur production au moyen des acides hypoazotique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable.

Les faits observés par M. de la Provostaye l'ont conduit à introduire quelques modifications nouvelles dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; sans contester le mérite et l'exactitude de ces faits, je pense que leur application à cette théorie laisse encore beaucoup à désirer, attendu que la production de l'acide sulfurique paraît être tout à fait indépendante de l'existence et conséquemment de la nature de ces produits, auxquels on a donné le nom fort impropre de *cristaux des chambres de plomb*.

Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication, accident très-rare aujourd'hui, par suite des perfectionnements qu'elle a reçus.

Ces résultats constants de l'opération manufacturière ont sans doute conduit M. Berzelius à interpréter d'une autre manière les phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. « Lorsque le gaz oxyde nitrique entre en contact » avec l'air, dit le célèbre chimiste suédois, il se convertit aux » dépens de celui-ci en acide nitreux, qui, combiné avec » l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux » aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux, et » l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfu- » rique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide » sulfurique aqueux et se condenser; quant à l'acide nitreux, » il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite

» la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide » sulfureux et d'air humide (1). »

M. Mitscherlich adopte à peu près la même théorie; il admet « que le deutoxyde d'azote, en se combinant avec l'oxygène de l'air, produit de l'acide nitreux, qui cède l'oxygène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfurique (2). »

Les opinions de MM. Berzelius et Mitscherlich, tirées d'ouvrages dont la publication est déjà ancienne, ont été probablement modifiées par les travaux récents qui ont été faits sur ce sujet : il n'est plus possible aujourd'hui d'admettre l'existence de l'acide nitreux aqueux; j'ai démontré, en outre, dans le travail dont j'ai rappelé le titre au commencement de cette Note, que le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique (AzO^4) par son contact avec l'oxygène atmosphérique, et non pas en acide nitreux (AzO^3), ainsi que le supposent ces théories. On sait enfin que l'acide sulfureux n'a d'action sur l'acide hypoazotique que sous l'influence d'une forte pression.

La théorie que je vais exposer me semble expliquer d'une manière simple et satisfaisante tous les phénomènes qui se passent réellement dans la fabrication de l'acide sulfurique : elle repose sur les faits suivants :

1°. L'acide sulfureux décompose l'acide azotique; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hypoazotique.

2°. L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux.

3°. L'acide azoteux, sous l'influence d'une quantité d'eau

---

(1) *Traité de Chimie* de M. Berzelius, édition française de M. F. Didot, 1830, tome II, page 10.

(2) *Éléments de Chimie* de M. Mitscherlich, traduits par M. Valerius, 1836, tome II, page 64.

plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

4°. Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} AzO^5, Aq + SO^2 &= SO^3, Aq + AzO^4; \\ 2\,AzO^4 + Aq &= AzO^3 + AzO^5, Aq\ ; \\ 3\,AzO^3 + Aq &= 2\,AzO^2 + AzO^5, Aq\ ; \\ AzO^2 + 2\,O &= AzO^4 \ldots\ldots \text{ etc.} \end{aligned}$$

Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig: le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représentée par 1,51 est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse-acide, et qui contient de 27 à 34

d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très-énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil de Liebig et colorent le liquide en vert; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité tant que tout l'acide azotique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique; aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité: chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis d'un jaune orangé. Quand l'acide azotique est entièrement détruit, il redevient incolore.

Quand l'acide azotique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur qui résulte de la dissolution de l'acide azoteux dans l'acide azotique faible et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide azotique étendu d'eau.

Lorsque l'expérience est terminée, et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très-délicates qui constatent la présence des moindres traces d'acide azotique, que le liquide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux; il est absolument privé d'acide azotique ou de tout autre composé de l'azote. En mettant, en effet, ce liquide en contact avec une dissolution incolore de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, et en opérant avec les précautions usitées pour que la température ne s'élève pas, aucune coloration en brun, en rouge ou en rose ne se manifeste; la moindre

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique,

même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est inutile de faire remarquer combien la théorie que je viens de développer se trouve confirmée par la pratique actuelle de la fabrication de l'acide sulfurique. On sait, en effet, que le procédé généralement adopté aujourd'hui par les manufacturiers consiste à faire arriver l'acide sulfureux dans une première chambre de plomb qui renferme des vases remplis d'acide azotique au degré commercial; il n'est pas douteux que l'action commence par la transformation de cet acide en vapeurs nitreuses qui, se répandant à cause de leur grande volatilité dans toutes les parties de l'appareil dans lesquelles affluent l'eau et l'air, régénèrent sans cesse l'acide azotique nécessaire à la conversion du gaz sulfureux en acide sulfurique. La quantité de vapeur d'eau qui arrive dans les différentes parties de l'appareil est trop considérable pour que les réactions puissent se passer autrement, et pour que la formation des cristaux des chambres soit admissible.

En considérant la faculté que possède le gaz sulfureux de détruire et de chasser complétement l'acide azotique dissous dans une quantité d'eau même considérable, ainsi que cela résulte des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux doit être entièrement exempt d'acide azotique. Cette considération est très-importante pour la pratique; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande d'acide azotique dont la présence est nuisible pour certaines opérations, notamment quand l'acide sulfurique est destiné à la dissolution de l'indigo.

J'ai fait quelques expériences pour constater l'efficacité de cette réaction, considérée comme moyen de purifier l'acide sulfurique. J'ai ajouté à de l'acide sulfurique du commerce marquant 65 degrés, une petite quantité d'acide

azotique, et je l'ai soumis à l'action du gaz sulfureux; l'acide azotique n'a pas été détruit, ainsi qu'on pouvait le prévoir, car cette destruction exige l'intervention d'une certaine proportion d'eau à l'état libre, agissant sur les produits mêmes de la décomposition de l'acide azotique. Il est vraisemblable que l'acide azotique qui se trouve dans l'acide sulfurique concentré y existe sous la forme des cristaux étudiés par M. de la Provostaye, lesquels sont solubles dans cet acide. Cette hypothèse rend compte du fait de la persistance de l'acide azotique dans l'acide sulfurique du commerce dont la température a été portée, pour la concentration, jusqu'à 326 degrés; si l'acide azotique était libre, il se dégagerait à une température bien moins élevée; on sait, au contraire, que les cristaux de M. de la Provostaye n'entrent en vapeur qu'à la température de l'ébullition du mercure.

Les résultats sont très-différents quand on opère sur de l'acide sulfurique étendu d'eau; on a ajouté à de l'acide sulfurique marquant 65 degrés au pèse-acide, un volume d'eau égal au sien. Le mélange marquait 47 degrés; on y a versé 5 centimètres cubes d'acide azotique à 38 degrés. Le gaz sulfureux, mis en contact avec ce liquide chauffé à 60 degrés, a déterminé immédiatement la production de vapeurs rutilantes; employé en excès, il a fait disparaître entièrement l'acide azotique, car le liquide restant n'a produit aucune coloration par son contact avec le sulfate de fer dissous dans l'acide sulfurique pur.

La même expérience a été faite sur de l'acide provenant des chambres de plomb; la densité de ce liquide était représentée par 1,530 (50 degrés au pèse-acide); il contenait de l'acide azotique qui a disparu entièrement sous l'influence de l'acide sulfureux en excès.

Ces résultats m'auraient conduit à proposer l'action du gaz sulfureux sur l'acide sulfurique faible comme un procédé manufacturier propre à fabriquer de l'acide sulfurique

dépouillé d'acide azotique, si M. Payen ne m'avait appris, depuis la rédaction de ce travail, que cette méthode de purification est déjà mise en pratique dans plusieurs usines; ils montrent, dans tous les cas, combien il importe pour les fabricants d'acide sulfurique, de produire, autant que possible, leur acide des chambres sous l'influence d'un excès d'acide sulfureux.

MÉMOIRE SUR LES VARIATIONS DE NIVEAU DE LA MÉDITERRANÉE;

PAR M. AIMÉ.

On a déjà fait des tentatives pour reconnaître s'il existe des marées proprement dites appréciables dans la Méditerranée; mais les résultats auxquels on est arrivé ont paru peu satisfaisants à l'Académie des Sciences, car elle a pensé devoir, dans ses instructions à la Commission scientifique de l'Algérie, recommander l'étude de ces marées à la personne chargée de s'occuper des questions de physique générale. A mon arrivée à Alger, j'ai fait établir, avec l'autorisation du directeur des travaux du port, une échelle de marées, et les observations ont été commencées immédiatement. Pendant les premières années, depuis 1838 jusqu'en 1840, la hauteur de la mer était notée quatre fois par jour. Plus tard, le nombre d'observations a été augmenté. Enfin, il y a quelques mois, l'ingénieur en chef a fait construire un appareil au moyen duquel la hauteur de la mer est indiquée d'une manière continue par un crayon adapté à un flotteur, et qui s'appuie constamment sur un cylindre entouré d'une feuille de papier, et mû par un mouvement d'horlogerie.

Pour reconnaître quel degré de confiance on devait ac-

corder aux indications données par les maréomètres qui avaient été placés dans le port, et dans un lieu à l'abri du mouvement des vagues, j'ai cru convenable d'en aller établir un autre en dehors de la jetée, et dans un endroit où la mer est tout à fait libre dans ses mouvements.

Les nombres obtenus par les deux échelles observées en même temps, à différentes époques, ont prouvé que le niveau moyen dans l'intérieur du port était le même que celui du dehors. Voici le résultat de la comparaison de ces hauteurs :

DATES.	ÉTAT DE LA MER.	ÉCHELLE dans le port.	ÉCHELLE en dehors du port.	DIFFÉRENCES.
		centim.	centim.	centim.
13 juillet	Houleuse.	62,0	65,4	— 3,4
15 juillet	Petite houle.	41,5	43,9	— 2,4
16 juillet	Ridée.	39,5	39,9	— 0,4
18 juillet	Calme.	47,0	47,1	— 0,1
20 juillet	Calme.	60,0	58,4	1,6
22 juillet	Calme.	60,0	59,9	0,1
21 juin	Petites vag.	62,5	60,4	2,1
22 juin	Calme.	60,0	58,9	1,1
3 août	Petites vag.	48,0	58,4	— 0,4
3 août	Moutonne.	49,0	46,9	2,1
8 août	Petites vag.	68,5	67,9	0,6
9 octobre	Houleuse.	61,0	61,4	— 0,4
20 décembre	Petite houle.	83,0	84,4	— 1,4
Moyenne		57,0	57,0	

Les causes qui modifient le niveau de la mer sont : les brises, les vents, les courants, la pression atmosphérique et les marées. Comme les effets produits par chacun de ces agents en particulier sont à peu près de même grandeur, il a été assez difficile de les isoler. Nous n'entrerons pas ici dans des détails inutiles sur la méthode que nous avons suivie pour arriver à ce résultat. Nous supposerons que les marées luni-solaires sont connues, et toutes les observations

qui seront présentées au commencement de ce Mémoire se trouveront rapportées aux valeurs qu'elles auraient eues si les marées n'existaient pas.

Influence de la pression atmosphérique sur la hauteur du niveau de la mer.

Dans un Mémoire présenté en 1839 à l'Académie des Sciences, j'ai cherché à établir que la principale cause des oscillations de niveau de la Méditerranée était la variation de la pression atmosphérique. Depuis cette époque, en continuant le même genre d'observations, j'ai trouvé une confirmation du fait que j'avais annoncé. Déjà, en 1836, M. Daussy, en discutant des observations de marée faites dans le port de Lorient, avait reconnu l'influence atmosphérique, et il avait donné le nombre 15,5 comme exprimant le rapport des variations barométriques à celles du niveau de la mer. J'ai aussi cherché, de mon côté, à déterminer la valeur de ce rapport, et, comme on va le voir par le tableau suivant qui a été dressé au moyen des observations de janvier, février, mars, avril et mai de 1843, je suis parvenu à un nombre un peu différent du précédent.

On ne pouvait pas conclure à priori que les mouvements de la Méditerranée devaient correspondre à ceux du baromètre, suivant le rapport inverse des densités de l'eau et du mercure; car si les variations de pression barométrique avaient eu lieu sur toute l'étendue de la Méditerranée, il est clair que le niveau de la mer n'aurait pas dû changer, le détroit de Gibraltar étant trop resserré pour permettre à l'eau d'entrer ou de sortir avec facilité; mais il paraît, au contraire, que la pression atmosphérique moyenne est toujours à peu près la même, de sorte que quand il y a augmentation de pression sur un point, il y a diminution dans un autre peu éloigné du premier.

sulfurique et un composé oxygéné de l'azote quand on les met en contact avec l'eau; leur composition, restée longtemps incertaine, malgré les nombreuses analyses qui en ont été faites, a été fixée, en 1840, par M. de la Provostaye, qui a signalé leur production au moyen des acides hypoazotique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable.

Les faits observés par M. de la Provostaye l'ont conduit à introduire quelques modifications nouvelles dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; sans contester le mérite et l'exactitude de ces faits, je pense que leur application à cette théorie laisse encore beaucoup à désirer, attendu que la production de l'acide sulfurique paraît être tout à fait indépendante de l'existence et conséquemment de la nature de ces produits, auxquels on a donné le nom fort impropre de *cristaux des chambres de plomb*.

Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication, accident très-rare aujourd'hui, par suite des perfectionnements qu'elle a reçus.

Ces résultats constants de l'opération manufacturière ont sans doute conduit M. Berzelius à interpréter d'une autre manière les phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. « Lorsque le gaz oxyde nitrique entre en contact » avec l'air, dit le célèbre chimiste suédois, il se convertit aux » dépens de celui-ci en acide nitreux, qui, combiné avec » l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux » aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux, et » l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfu- » rique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide » sulfurique aqueux et se condenser; quant à l'acide nitreux, » il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite

» la même action sur de nouvelles quantités de gaz acide
» sulfureux et d'air humide (1). »

M. Mitscherlich adopte à peu près la même théorie; il admet « que le deutoxyde d'azote, en se combinant avec l'oxygène de l'air, produit de l'acide nitreux, qui cède l'oxygène acquis à l'acide sulfureux pour former de l'acide sulfurique (2). »

Les opinions de MM. Berzelius et Mitscherlich, tirées d'ouvrages dont la publication est déjà ancienne, ont été probablement modifiées par les travaux récents qui ont été faits sur ce sujet : il n'est plus possible aujourd'hui d'admettre l'existence de l'acide nitreux aqueux; j'ai démontré, en outre, dans le travail dont j'ai rappelé le titre au commencement de cette Note, que le bioxyde d'azote se transforme en acide hypoazotique (AzO^4) par son contact avec l'oxygène atmosphérique, et non pas en acide nitreux (AzO^3), ainsi que le supposent ces théories. On sait enfin que l'acide sulfureux n'a d'action sur l'acide hypoazotique que sous l'influence d'une forte pression.

La théorie que je vais exposer me semble expliquer d'une manière simple et satisfaisante tous les phénomènes qui se passent réellement dans la fabrication de l'acide sulfurique : elle repose sur les faits suivants :

1°. L'acide sulfureux décompose l'acide azotique; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hypoazotique.

2°. L'eau change ce dernier acide en acide azotique et en acide azoteux.

3°. L'acide azoteux, sous l'influence d'une quantité d'eau

---

(1) *Traité de Chimie* de M. Berzelius, édition française de M. F. Didot, 1830, tome II, page 10.

(2) *Éléments de Chimie* de M. Mitscherlich, traduits par M. Valerius, 1836, tome II, page 64.

plus grande, devient à son tour de l'acide azotique et du bioxyde d'azote.

4°. Ce gaz, en contact avec l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hypoazotique que l'eau transforme en acide azoteux et en acide azotique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide azotique constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$\begin{array}{llll} AzO^5, Aq & + SO^2 & = SO^3, Aq & + AzO^4; \\ 2\,AzO^4 & + Aq & = AzO^3 & + AzO^5, Aq\;; \\ 3\,AzO^3 & + Aq & = 2\,AzO^2 & + AzO^5, Aq\;; \\ AzO^2 & + 2\,O & = AzO^4 \ldots\ldots \text{etc.} & \end{array}$$

Les faits principaux qui servent de base à cette théorie sont établis par des expériences suffisamment précises pour qu'il soit superflu de les soumettre à de nouvelles épreuves; j'ai cru néanmoins qu'il était utile d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azotique à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles elle cesse de se manifester.

L'appareil dont je me suis servi consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules de Liebig: le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide azotique soumis à l'expérience.

L'acide azotique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représentée par 1,51 est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de la Provostaye. Ce fait ne touche en rien la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

L'acide azotique du commerce et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse-acide, et qui contient de 27 à 34

L'huile brute de laquelle j'extrais l'alcool amylique offre elle-même, comme je l'ai déjà dit, un mélange complexe du genre de ceux dont je viens de parler. Deux procédés servent à l'obtenir; ils pourraient au besoin en fournir au commerce des quantités notables, si l'emploi en médecine de l'acide valérianique conservait l'extension qu'il a prise dans ces derniers temps. Quand, dans la distillation du marc de raisin, on prolonge l'opération quelque temps après que les produits ont cessé d'être alcooliques, la liqueur qui se condense est surnagée d'un liquide huileux, riche en éther œnanthique, mais qui contient aussi, entre autres produits, des quantités notables d'alcool amylique. Ce moyen d'extraction n'est pas le seul, et l'huile sur laquelle j'ai opéré avait été retirée par une rectification des alcools de mauvais goût eux-mêmes. Il est, en effet, des fabricants qui, soumettant à une nouvelle distillation les alcools de marc de très-mauvais goût, qu'ils se procurent à moindre prix dans le commerce, obtiennent ainsi, d'un côté, de l'alcool concentré d'assez bon goût, et, de l'autre, des espèces de vinasses alcooliques. Celles-ci retiennent en dissolution la plus grande partie de l'huile de marc; mais, quand on les étend d'eau, elles se troublent et laissent surnager ce produit à l'état brut. En distillant cette huile, en recueillant ce qui se condense entre 130 et 140 degrés, et en ajoutant à cette portion du produit de la potasse caustique pour décomposer l'éther œnanthique qu'il contient, on obtient de l'alcool amylique qui est tout à fait pur, si en distillant de nouveau on a le soin de ne recueillir le produit que lorsque l'ébullition s'opère à 132 degrés.

La liqueur qui distille à cette température présente cette odeur suffocante et provoquant la toux, qui caractérise l'alcool amylique. Cette propriété caractéristique et la température de son ébullition ne permettent pas de douter de son identité avec l'alcool amylique extrait des autres sources, ce qui est, du reste, pleinement confirmé par sa composition

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique,

même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est inutile de faire remarquer combien la théorie que je viens de développer se trouve confirmée par la pratique actuelle de la fabrication de l'acide sulfurique. On sait, en effet, que le procédé généralement adopté aujourd'hui par les manufacturiers consiste à faire arriver l'acide sulfureux dans une première chambre de plomb qui renferme des vases remplis d'acide azotique au degré commercial; il n'est pas douteux que l'action commence par la transformation de cet acide en vapeurs nitreuses qui, se répandant à cause de leur grande volatilité dans toutes les parties de l'appareil dans lesquelles affluent l'eau et l'air, régénèrent sans cesse l'acide azotique nécessaire à la conversion du gaz sulfureux en acide sulfurique. La quantité de vapeur d'eau qui arrive dans les différentes parties de l'appareil est trop considérable pour que les réactions puissent se passer autrement, et pour que la formation des cristaux des chambres soit admissible.

En considérant la faculté que possède le gaz sulfureux de détruire et de chasser complétement l'acide azotique dissous dans une quantité d'eau même considérable, ainsi que cela résulte des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux doit être entièrement exempt d'acide azotique. Cette considération est très-importante pour la pratique; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande d'acide azotique dont la présence est nuisible pour certaines opérations, notamment quand l'acide sulfurique est destiné à la dissolution de l'indigo.

J'ai fait quelques expériences pour constater l'efficacité de cette réaction, considérée comme moyen de purifier l'acide sulfurique. J'ai ajouté à de l'acide sulfurique du commerce marquant 65 degrés, une petite quantité d'acide

trace d'acide azotique ajouté à ce liquide produit, au contraire, la coloration en rose.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide azotique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique; cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide azotique : plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie, car le produit qui se forme est du bioxyde d'azote.

Il était essentiel de contrôler l'exactitude des phénomènes successifs que je viens de décrire, et leur application à la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique, en constatant que tout l'acide azotique, soumis à l'action de l'acide sulfureux en excès, se dégage finalement sous cette forme de bioxyde d'azote, quand l'oxygène atmosphérique n'intervient pas dans l'opération. Il suffit, pour constater ce résultat, de recueillir sous l'eau le gaz qui se dégage après que l'opération a déjà marché pendant un certain temps. L'examen de ce gaz m'a prouvé qu'il consiste en bioxyde d'azote *entièrement pur,* absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

L'acide azotique très-dilué contenant, par exemple, 85 pour 100 d'eau (acide à 13 degrés du pèse-acide), n'est pas altéré par un courant d'acide sulfureux à la température ordinaire; mais en chauffant le liquide jusqu'à 60 ou 80 degrés, il se convertit en acide sulfurique.

La même expérience a été faite avec de l'acide azotique à 7°,5, à 4°,5 et à 2 degrés. Ce dernier ne contient que 2 p. 100 environ d'acide réel. L'action est nulle à froid; elle est sensible lorsqu'on chauffe le liquide à 80 degrés; elle fournit de l'acide sulfurique.

Il résulte donc de ces expériences, que l'acide azotique,

même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Il est inutile de faire remarquer combien la théorie que je viens de développer se trouve confirmée par la pratique actuelle de la fabrication de l'acide sulfurique. On sait, en effet, que le procédé généralement adopté aujourd'hui par les manufacturiers consiste à faire arriver l'acide sulfureux dans une première chambre de plomb qui renferme des vases remplis d'acide azotique au degré commercial; il n'est pas douteux que l'action commence par la transformation de cet acide en vapeurs nitreuses qui, se répandant à cause de leur grande volatilité dans toutes les parties de l'appareil dans lesquelles affluent l'eau et l'air, régénèrent sans cesse l'acide azotique nécessaire à la conversion du gaz sulfureux en acide sulfurique. La quantité de vapeur d'eau qui arrive dans les différentes parties de l'appareil est trop considérable pour que les réactions puissent se passer autrement, et pour que la formation des cristaux des chambres soit admissible.

En considérant la faculté que possède le gaz sulfureux de détruire et de chasser complétement l'acide azotique dissous dans une quantité d'eau même considérable, ainsi que cela résulte des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux doit être entièrement exempt d'acide azotique. Cette considération est très-importante pour la pratique; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande d'acide azotique dont la présence est nuisible pour certaines opérations, notamment quand l'acide sulfurique est destiné à la dissolution de l'indigo.

J'ai fait quelques expériences pour constater l'efficacité de cette réaction, considérée comme moyen de purifier l'acide sulfurique. J'ai ajouté à de l'acide sulfurique du commerce marquant 65 degrés, une petite quantité d'acide

azotique, et je l'ai soumis à l'action du gaz sulfureux ; l'acide azotique n'a pas été détruit, ainsi qu'on pouvait le prévoir, car cette destruction exige l'intervention d'une certaine proportion d'eau à l'état libre, agissant sur les produits mêmes de la décomposition de l'acide azotique. Il est vraisemblable que l'acide azotique qui se trouve dans l'acide sulfurique concentré y existe sous la forme des cristaux étudiés par M. de la Provostaye, lesquels sont solubles dans cet acide. Cette hypothèse rend compte du fait de la persistance de l'acide azotique dans l'acide sulfurique du commerce dont la température a été portée, pour la concentration, jusqu'à 326 degrés; si l'acide azotique était libre, il se dégagerait à une température bien moins élevée; on sait, au contraire, que les cristaux de M. de la Provostaye n'entrent en vapeur qu'à la température de l'ébullition du mercure.

Les résultats sont très-différents quand on opère sur de l'acide sulfurique étendu d'eau; on a ajouté à de l'acide sulfurique marquant 65 degrés au pèse-acide, un volume d'eau égal au sien. Le mélange marquait 47 degrés; on y a versé 5 centimètres cubes d'acide azotique à 38 degrés. Le gaz sulfureux, mis en contact avec ce liquide chauffé à 60 degrés, a déterminé immédiatement la production de vapeurs rutilantes; employé en excès, il a fait disparaître entièrement l'acide azotique, car le liquide restant n'a produit aucune coloration par son contact avec le sulfate de fer dissous dans l'acide sulfurique pur.

La même expérience a été faite sur de l'acide provenant des chambres de plomb; la densité de ce liquide était représentée par 1,530 (50 degrés au pèse-acide); il contenait de l'acide azotique qui a disparu entièrement sous l'influence de l'acide sulfureux en excès.

Ces résultats m'auraient conduit à proposer l'action du gaz sulfureux sur l'acide sulfurique faible comme un procédé manufacturier propre à fabriquer de l'acide sulfurique

dépouillé d'acide azotique, si M. Payen ne m'avait appris, depuis la rédaction de ce travail, que cette méthode de purification est déjà mise en pratique dans plusieurs usines; ils montrent, dans tous les cas, combien il importe pour les fabricants d'acide sulfurique, de produire, autant que possible, leur acide des chambres sous l'influence d'un excès d'acide sulfureux.

MÉMOIRE SUR LES VARIATIONS DE NIVEAU DE LA MÉDITERRANÉE;

PAR M. AIMÉ.

On a déjà fait des tentatives pour reconnaître s'il existe des marées proprement dites appréciables dans la Méditerranée; mais les résultats auxquels on est arrivé ont paru peu satisfaisants à l'Académie des Sciences, car elle a pensé devoir, dans ses instructions à la Commission scientifique de l'Algérie, recommander l'étude de ces marées à la personne chargée de s'occuper des questions de physique générale. A mon arrivée à Alger, j'ai fait établir, avec l'autorisation du directeur des travaux du port, une échelle de marées, et les observations ont été commencées immédiatement. Pendant les premières années, depuis 1838 jusqu'en 1840, la hauteur de la mer était notée quatre fois par jour. Plus tard, le nombre d'observations a été augmenté. Enfin, il y a quelques mois, l'ingénieur en chef a fait construire un appareil au moyen duquel la hauteur de la mer est indiquée d'une manière continue par un crayon adapté à un flotteur, et qui s'appuie constamment sur un cylindre entouré d'une feuille de papier, et mû par un mouvement d'horlogerie.

Pour reconnaître quel degré de confiance on devait ac-

corder aux indications données par les maréomètres qui avaient été placés dans le port, et dans un lieu à l'abri du mouvement des vagues, j'ai cru convenable d'en aller établir un autre en dehors de la jetée, et dans un endroit où la mer est tout à fait libre dans ses mouvemens.

Les nombres obtenus par les deux échelles observées en même temps, à différentes époques, ont prouvé que le niveau moyen dans l'intérieur du port était le même que celui du dehors. Voici le résultat de la comparaison de ces hauteurs :

DATES.	ÉTAT DE LA MER.	ÉCHELLE dans le port.	ÉCHELLE en dehors du port.	DIFFÉRENCES.
		centim.	centim.	centim.
13 juillet.........	Houleuse.	62,0	65,4	— 3,4
15 juillet.........	Petite houle.	41,5	43,9	— 2,4
16 juillet.........	Ridée.	39,5	39,9	— 0,4
18 juillet.........	Calme.	47,0	47,1	— 0,1
20 juillet.........	Calme.	60,0	58,4	1,6
22 juillet........	Calme.	60,0	59,9	0,1
21 juin...........	Petites vag.	62,5	60,4	2,1
22 juin...........	Calme.	60,0	58,9	1,1
3 août...........	Petites vag.	48,0	58,4	— 0,4
3 août...........	Moutonne.	49,0	46,9	2,1
8 août...........	Petites vag.	68,5	67,9	0,6
9 octobre........	Houleuse.	61,0	61,4	— 0,4
20 décembre......	Petite houle.	83,0	84,4	— 1,4
Moyenne............		57,0	57,0	

Les causes qui modifient le niveau de la mer sont : les brises, les vents, les courants, la pression atmosphérique et les marées. Comme les effets produits par chacun de ces agents en particulier sont à peu près de même grandeur, il a été assez difficile de les isoler. Nous n'entrerons pas ici dans des détails inutiles sur la méthode que nous avons suivie pour arriver à ce résultat. Nous supposerons que les marées luni-solaires sont connues, et toutes les observations

qui seront présentées au commencement de ce Mémoire se trouveront rapportées aux valeurs qu'elles auraient eues si les marées n'existaient pas.

Influence de la pression atmosphérique sur la hauteur du niveau de la mer.

Dans un Mémoire présenté en 1839 à l'Académie des Sciences, j'ai cherché à établir que la principale cause des oscillations de niveau de la Méditerranée était la variation de la pression atmosphérique. Depuis cette époque, en continuant le même genre d'observations, j'ai trouvé une confirmation du fait que j'avais annoncé. Déjà, en 1836, M. Daussy, en discutant des observations de marée faites dans le port de Lorient, avait reconnu l'influence atmosphérique, et il avait donné le nombre 15,5 comme exprimant le rapport des variations barométriques à celles du niveau de la mer. J'ai aussi cherché, de mon côté, à déterminer la valeur de ce rapport, et, comme on va le voir par le tableau suivant qui a été dressé au moyen des observations de janvier, février, mars, avril et mai de 1843, je suis parvenu à un nombre un peu différent du précédent.

On ne pouvait pas conclure à priori que les mouvements de la Méditerranée devaient correspondre à ceux du baromètre, suivant le rapport inverse des densités de l'eau et du mercure; car si les variations de pression barométrique avaient eu lieu sur toute l'étendue de la Méditerranée, il est clair que le niveau de la mer n'aurait pas dû changer, le détroit de Gibraltar étant trop resserré pour permettre à l'eau d'entrer ou de sortir avec facilité; mais il paraît, au contraire, que la pression atmosphérique moyenne est toujours à peu près la même, de sorte que quand il y a augmentation de pression sur un point, il y a diminution dans un autre peu éloigné du premier.

Hauteur barométrique.	Niveau moyen de la mer.	Variations du niveau de la mer.	Hauteur barométrique.	Niveau moyen de la mer.	Variations du niveau de la mer.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
757,5	388,4	6,9	763,5	300,8	13,3
758,5	381,5	16,9	764,5	287,5	17,0
759,5	364,9	15,6	765,5	270,5	14,0
760,5	349,3	23,4	766,5	256,3	00,0
761,5	325,9	12,8	767,5	256,3	10,5
762,5	313,1	12,3	768,5	245,8	14,9
763,5	300,8		769,5	230,9	

La variation moyenne du niveau de la mer est $13^{mm},1$, quand celle du baromètre est 1 millimètre..

Les hauteurs barométriques ont été ramenées à zéro de température, et la température moyenne de la mer a été de 15 degrés environ.

Le rapport des densités du mercure à zéro de température et de l'eau de la mer Méditerranée à 15 degrés, est environ celui de 13,2 à 1 ; et il est à peu près égal à celui que nous avons trouvé pour les variations de niveau.

Influence du vent sur la hauteur de la mer.

Nous venons de dire comment agit la pression atmosphérique sur le niveau de la mer, et nous admettrons dorénavant qu'elle se comporte suivant la loi indiquée. Par conséquent, pour reconnaître l'influence des vents sur les changements de niveau, il suffira de comparer ces niveaux à des époques peu éloignées les unes des autres. Quand la pression barométrique aura été la même, les différences de hauteur obtenues nous indiqueront les différences d'effets produits par les vents.

Tableau des variations de niveau produites par les vents.

DATES.	PRESSION barométrique.	VENTS.	HAUTEUR de la mer.	VARIATIONS de hauteur.	HAUTEUR de la mer calculée.
1 juin.............	mm 761	E.N.E.	mm 145	mm 110	
9 juin.............	761	Nul.	255	120	mm 337
24 juin............	761	O.N.O	375	"	"
1 juillet..........	764	E.N.E.	95	130	"
8 juillet..........	764	Nul.	225	95	294
14 juillet.........	764	O.	320	"	"
6 septembre.......	762	Nul.	290	214	306
16 septembre.......	762	O.N.O.	504	128	"
20 septembre.......	762	Nul.	376		306

Nous voyons, par ces exemples, que les vents d'est font baisser le niveau de la mer, et qu'au contraire les vents d'ouest le font monter. En discutant un grand nombre d'observations, nous avons reconnu que les choses se passent toujours de la même manière. La variation moyenne, produite par les coups de vent d'est ou d'ouest, est environ de 10 à 12 centimètres; mais, dans certains cas assez rares, elle peut aller jusqu'à 20 centimètres. Les vents du sud sont toujours plus ou moins à l'ouest et ils font généralement monter le niveau de la mer. Les vents du nord font tantôt baisser, tantôt monter le niveau, suivant qu'ils sont à l'est ou à l'ouest.

La remarque que nous présentons touchant l'influence de la direction des vents est assez générale sur la Méditerranée. Des observations, faites à Naples, conduisent à la même conséquence; et, dans sa *Description des côtes de l'Algérie,* le capitaine Bérard rapporte que sur celles de Provence et de Languedoc, c'est aussi le vent d'est qui abaisse le niveau de la mer, et le vent d'ouest qui le fait monter. Nous ajouterons enfin que nous avons trouvé le même résultat à Oran et à Bone.

Variations produites par les courants sur le niveau de la mer.

L'expérience nous a prouvé qu'un coup de vent d'ouest augmente la vitesse du grand courant du littoral, et qu'un coup de vent d'est le ralentit toujours, et quelquefois même le fait rétrograder à sa surface. Maintenant, si nous examinons les hauteurs de la mer contenues dans le tableau précédent, nous observons que, quand le vent d'est ou d'ouest a soufflé et qu'il survient un calme, la mer ne reprend pas de suite le niveau que le calcul indique. Ainsi, le 9 juin, la hauteur observée et corrigée de la marée est de 255 millimètres, tandis que la hauteur calculée et empruntée au tableau des hauteurs correspondantes du baromètre et de la mer est de 337 millimètres. Le 8 juillet, au lieu de 294 millimètres, nous trouvons 225 millimètres. Ces deux résultats nous montrent qu'après un coup de vent d'est, la mer ne remonte pas de suite à son niveau. L'exemple suivant nous fait voir qu'après un coup de vent d'ouest, elle ne redescend pas non plus immédiatement. Le 20 septembre, après le coup de vent du 16, nous trouvons 376 millimètres au lieu de 306 millimètres.

Nous ne croyons pas devoir citer plus d'exemples à l'appui du fait que nous venons d'annoncer; nous ajouterons seulement que nous pensons que le retard observé tient à ce que, quand un courant accidentel est produit, il persiste quelquefois plusieurs jours après que la cause qui lui a donné naissance a cessé d'agir.

Il nous reste à parler des effets des courants produits par des coups de vent insensibles à Alger et qui ont eu lieu à de grandes distances de cette ville. Or il est facile de constater la puissance de ces coups de vent et de ces courants au moyen de la direction et de la force de la houle qui se manifeste par un temps calme. Ainsi nous avons vu que, du 14 au 18 septembre, l'air a été à peu près tranquille. Le 14, la mer a

été légèrement houleuse et cet état a augmenté jusqu'au 18. Ce jour-là, nous avons trouvé pour la pression barométrique 760 millimètres. La hauteur de la mer observée était de 445 millimètres, et la hauteur calculée de 350 millimètres. La direction de la houle avait accusé des vents d'ouest. Nous pourrions présenter un grand nombre de faits analogues à celui-ci. Nous admettrons donc que, dans certains cas, des courants produits par des coups de vent insensibles à Alger, peuvent faire monter ou descendre le niveau selon qu'ils ont soufflé de l'ouest ou de l'est.

Variations annuelles du niveau moyen.

Pendant l'automne et l'hiver, il pleut sur toute la Méditerranée. Au printemps, les rivières, les fleuves entraînent toute l'eau des neiges fondues et qui étaient tombées sur les montagnes du littoral. En été, au contraire, la plupart des torrents sont à sec et le volume d'eau de certains fleuves qui se déversent dans la mer est beaucoup réduit. Les vents et les brises qui parcourent sa surface absorbent une quantité d'eau d'autant plus grande que la chaleur solaire est plus intense. Ainsi il existe une cause qui tend à élever le niveau de la mer chaque année à une certaine époque, et une autre qui tend à l'abaisser. De plus, si l'on tient compte des variations de température de la surface, on peut prouver que la différence des quantités de chaleur émises par le soleil produit une variation de 1 à 2 décimètres dans l'épaisseur des couches soumises à l'action calorifique.

Il était donc intéressant de rechercher si, comme les considérations précédentes semblent l'établir, le niveau moyen éprouvait une oscillation correspondante aux changements de saisons. Les nombres que nous allons présenter pour les hauteurs ont été rapportés à la pression de 762 millimètres.

Hauteurs moyennes de la mer pendant les différents mois des années 1842 *et* 1843.

Janv.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Octob.	Nov.	Déc.
centim.											
32	35	27	24	31	27	25	34	34	40	45	34

La moyenne de ces nombres est de 32 centimètres. Or dans le tableau précédent des hauteurs du baromètre et de la mer comparées, nous avons trouvé que la hauteur barométrique 762 millimètres correspondait à la hauteur de la mer 32 centimètres; mais la hauteur moyenne annuelle barométrique est à peu près de 762 millimètres, et nous venons de voir que la hauteur moyenne annuelle de la mer était de 32 centimètres. Donc il existe un accord remarquable dans nos résultats, puisque les deux nombres que nous avons trouvés pour la hauteur moyenne de la mer, par des méthodes toutes différentes, sont précisément les mêmes.

Les nombres précédents nous montrent que le niveau de la mer est plus bas en mars, avril, mai, juin et juillet que dans les autres mois de l'année. Cette différence tient-elle aux causes que nous avons indiquées ou à d'autres, c'est ce que nous allons rechercher.

J'ai trouvé, pour la direction moyenne des vents pour les mois de

	Janvier.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.
Direct.	N. 82° O.	N. 87° O.	N. 28° O.	N. 29° O.	N. 22° O.	N. 2° E.

Juillet.	Août.	Septembre.	Octobre.	Novembre.	Décembre.
N. 27° E.	N. 25° E.	N. 21° O.	N. 47° O.	N. 80° O.	N. 80° O.

Ainsi la direction générale des vents est d'accord avec la série des hauteurs mensuelles de la mer. Il est probable, d'après cela, que l'action des pluies ou des chaleurs ne détermine pas elle seule les variations de niveau.

Effets des brises sur le niveau de la mer.

On sait que, sur les côtes baignées par la mer, il s'élève ordinairement dans la matinée une brise qui varie d'inten-

sité et de direction suivant les saisons, et que, vers le soir, cette brise tombe, puis reparaît quelques heures plus tard, en soufflant dans une autre direction. Cette brise fait encore ressentir son effet quand un coup de vent a lieu, car on remarque que le vent qui a soufflé dans le jour change de direction et varie de force quand vient la nuit.

L'apparition des brises est, en général, d'autant plus constante qu'on les observe dans les lieux plus voisins de l'équateur. A Alger, leur régularité est déjà bien remarquable.

Par suite de l'existence de ces brises, le niveau de la mer éprouve une variation quotidienne qui dépend de leur orientation par rapport aux côtes, de leur intensité et de leur durée.

Si la mer n'avait pas de marées, on pourrait reconnaître facilement la variation moyenne mensuelle de la mer produite par les brises. Il suffirait d'observer les hauteurs de la mer d'heure en heure, pendant un mois; et en prenant les moyennes de chacune de ces séries d'observations aux mêmes heures, on obtiendrait vingt-quatre nombres qui représenteraient exactement l'effet moyen mensuel.

Si, au contraire, il existe une marée sensible, ces nombres ne représenteront plus seulement l'effet des brises, mais ils indiqueront en même temps celui de la marée solaire.

La marée est le résultat des actions simultanées du soleil et de la lune; or, si l'on considère chacun de ces astres en particulier, on voit que le soleil produit une marée qui a lieu tous les jours aux mêmes heures, et que la lune en produit une autre qui rétrograde tous les jours d'environ trois quarts d'heure. Comme la marée luni-solaire est très-faible pour la Méditerranée, nous admettrons que chacune des marées solaires et lunaires, prises isolément, a constamment la même grandeur.

Cette hypothèse étant une fois admise, il est évident que

si l'on prend les moyennes d'observations faites pendant un mois, tous les jours, aux mêmes instants, la marée lunaire disparaîtra, et il ne restera plus, dans les moyennes, que la variation moyenne due aux brises, et celle due à la marée solaire.

Nous ferons voir plus loin que la marée solaire est haute à 6 heures, et basse à 12 heures, et que sa grandeur totale est de 25 millimètres; par conséquent, pour obtenir la valeur exacte de la moyenne hauteur produite par les brises, il faudrait, des observations de 6 heures retrancher 12 millimètres, et à celles de midi ajouter la même valeur, etc. Nous n'effectuerons pas ces corrections dans le tableau que nous allons présenter et qui contient les moyennes d'observations faites aux mêmes heures, de mois en mois. Les différences, que les nombres aux mêmes heures pour des mois différents nous indiqueront, devront être attribuées aux brises et aux vents propres aux diverses saisons.

Tableau des hauteurs moyennes mensuelles aux différentes heures du jour.

Heures.	Janv.	Févr.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juillet.	Août.	Sept.	Octob.	Nov.	Déc.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Minuit.	274	317	269	247	434	394	382	395	367	393	395	197
30m.	277	315	270	241	434	389	376	380	361	391	395	197
1h 0m.	281	323	274	244	432	387	371	375	356	391	395	199
1.30..	285	320	275	247	430	382	364	367	353	390	396	192
2 0..	290	324	280	247	429	384	359	362	348	391	393	195
2.30..	295	329	282	246	426	371	351	357	347	391	402	195
3. 0..	302	326	290	250	424	3 6	347	357	346	395	405	195
3.30..	302	330	290	245	420	361	339	350	346	396	411	193
4. 0..	308	337	298	238	418	352	336	352	348	403	415	200
4.30..	316	344	303	237	411	362	330	350	317	406	421	207
5. 0..	325	352	306	231	410	342	326	352	350	412	429	210
5.30..	332	360	309	230	406	342	320	349	354	417	436	216
6. 0..	340	368	313	227	403	335	318	351	359	420	442	224
6.30..	347	366	311	223	399	332	317	351	359	424	448	231
7. 0..	356	376	316	222	394	326	311	352	362	430	448	238
7 30..	363	381	316	219	390	321	316	353	366	433	455	243
8. 0..	369	385	315	217	383	316	305	352	367	437	458	246
8.30..	384	389	313	211	378	313	304	355	371	440	460	251
9 0..	386	392	311	207	372	308	299	354	370	442	462	254
9.30..	386	392	307	201	368	305	299	355	371	447	472	252
10. 0..	381	396	301	198	363	295	298	351	371	449	473	258
10.30.	378	391	294	192	359	299	295	351	369	451	474	251
11. 0..	376	389	287	194	355	295	298	348	373	454	475	254
11.30..	374	377	290	185	355	293	295	350	372	457	475	249
Midi...	375	378	297	187	353	291	304	349	384	462	470	240
30..	362	372	281	181	355	289	304	351	380	460	467	240
1. 0..	356	368	269	187	356	295	307	351	385	462	472	240
1.30..	348	359	271	179	360	294	309	357	389	463	465	235
2. 0..	341	353	267	182	363	304	311	362	393	465	463	232
2.30..	334	348	264	186	368	310	317	369	395	465	463	228
3. 0..	334	344	267	188	369	317	325	371	396	468	461	224
3.30..	327	340	263	191	376	324	329	378	395	466	461	218
4. 0..	322	337	262	191	381	339	336	383	395	467	459	215
4.30..	318	333	273	187	388	339	342	393	403	463	458	211
5. 0..	311	332	274	191	394	348	346	400	407	465	454	208
5.30..	307	329	273	197	402	357	352	400	408	459	451	208
6. 0..	305	327	272	203	411	364	360	413	410	461	453	203
6.30..	300	322	272	208	417	370	366	415	410	456	451	202
7. 0..	296	321	274	214	419	376	371	421	411	455	447	201
7.30..	292	318	274	218	425	384	375	422	409	446	441	195
8. 0..	294	316	273	224	427	387	383	428	407	445	434	196
8.30..	289	322	272	224	432	391	385	425	404	435	427	200
9. 0..	282	313	267	226	434	395	388	425	401	433	415	195
9.30..	275	314	266	229	439	398	391	423	395	423	414	191
10. 0..	275	314	263	231	439	402	392	422	392	421	408	194
10.30..	278	315	259	232	440	401	390	414	384	412	402	197
11. 0..	277	315	258	230	440	400	388	413	381	408	394	191
11 30..	275	315	264	237	439	398	383	402	374	401	394	199

Du tableau numérique précédent nous avons extrait celui qui suit :

	Époques.	Heures des hauteurs Maxima.	Minima.	Différences en millimètr.
	Janvier.	9h30m du mat.	Minuit.	112
	Février.	10. 0 du mat.	9h 0m du soir.	91
Équinoxe....	Mars	7. 0 du mat.	4. 0 du soir.	58
	Avril.	3. 0 du mat.	1.30 du soir.	71
	Mai.	11. 0 du soir.	Midi.	87
Solstice......	Juin.	10. 0 du soir.	Midi 30m	113
	Juillet.	10. 0 du soir.	9h 0m du mat.	93
	Août.	8 0 du soir.	5.30 du mat.	79
Équinoxe....	Septembre.	7. 0 du soir.	3.30 du mat.	65
	Octobre.	3. 0 du soir.	1.30 du mat.	78
	Novembre.	11.30 du mat.	11.30 du soir.	84
Solstice	Décembre.	10. 0 du mat.	12. 0 du soir.	68

Nous voyons que *le maximum et le minimum de niveau de la mer rétrogradent de mois en mois d'environ deux heures, de sorte qu'au bout de l'année, chacun d'eux est en retard de vingt-quatre heures.* (Voyez *Pl. III.*)

Au solstice d'été, le minimum arrive vers 10 heures du soir, et le maximum vers midi; au solstice d'hiver, c'est l'inverse qui a lieu.

A l'équinoxe du printemps, le maximum arrive vers 7 heures du matin ; à l'équinoxe d'automne, c'est à 7 heures du soir.

Comme le soleil et la lune se trouvent aux deux équinoxes, à peu près dans la même position, par rapport à la terre, ils doivent produire des marées égales; le phénomène précédent doit donc être attribué à une autre cause que l'attraction.

On peut en rendre compte au moyen des brises combinées aux vents particuliers aux diverses saisons.

Dans les mois d'octobre, novembre, décembre, janvier,

février, la brise qui se lève dans le jour est ouest ou nord-ouest; elle tend, par conséquent, à faire monter, pendant le jour, le niveau de la mer, et c'est ce que l'on remarque en effet. Dans les mois d'avril, mai, juin, juillet, août, la brise du jour est est ou nord-est. Elle contribue à faire baisser le niveau dans le jour, et ce résultat se vérifie également.

Si nous prenons les moyennes des observations faites pendant une année, aux mêmes heures, nous trouvons

	12 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	9 h.	10 h.	11 h.
Minuit.	338mm	335	333	333	333	337	341	344	345	346	342	339
Midi...	340	337	336	338	340	344	348	350	351	347	345	340
	2	2	3	5	7	7	7	6	6	1	3	1

La première ligne indique les hauteurs correspondantes aux heures consécutives, depuis minuit jusqu'à 11 heures du matin.

La seconde, les hauteurs, depuis midi jusqu'à 11 heures du soir.

La troisième, la différence des hauteurs, prises à la même heure, le jour et la nuit.

Ce tableau montre que l'action produite par les brises, dans le cours d'une année, disparaît à peu près dans les hauteurs moyennes, car la plus petite hauteur, qui arrive à 4 heures du matin, étant retranchée de la plus grande qui a lieu à 8 du soir, la différence n'est que de 18 millimètres.

Il fait voir aussi que toutes les hauteurs contenues dans la première ligne sont supérieures à celles des mêmes heures contenues dans la seconde.

Leurs différences varient depuis 1 jusqu'à 7 millimètres.

Les hauteurs correspondantes à 12 heures sont les plus rapprochées; celles de 5 ou 6 heures sont les plus éloignées.

Il semble, au premier coup d'œil, que l'on peut rendre compte de ce fait par la dilatation de la mer due à l'échauffement diurne. En effet, à 6 heures du soir, quand le soleil se couche, la surface de la mer est plus chaude que le matin à pareille heure. Son niveau est donc plus élevé le soir que le matin, et la différence de niveau est proportionnelle à celle des températures de la surface.

Mais, d'après des observations suivies avec soin sur la variation diurne de température, j'ai reconnu que le plus grand changement de hauteur, qui arrive par suite de l'échauffement diurne, ne dépasse pas 2 millimètres.

La radiation solaire n'explique donc pas, elle seule, la cause des différences obtenues. Il faut faire intervenir un autre agent, qui est la variation diurne de la pression barométrique.

Si l'on examine, en effet, les différents tableaux publiés dans les Traités de météorologie sur les variations diurnes barométriques, on trouve que pour les pays situés depuis l'équateur jusqu'au 50e degré de latitude, les hauteurs moyennes observées depuis midi jusqu'à minuit sont toujours plus faibles que celles des heures correspondantes de minuit à midi. Pour rendre mieux ma pensée, je prends un exemple : A Calcutta, à 3 heures du soir, la hauteur barométrique moyenne est 758,12, et à 3 heures du matin 758,49. La seconde surpasse la première de 0,37.

Cette remarque rend déjà compte des différences que nous avons trouvées; car nous avons dit précédemment qu'un changement dans la pression barométrique correspondait à une variation en sens contraire dans le niveau de la mer.

Cherchons maintenant si les variations barométriques aux mêmes heures du jour et de la nuit sont à celles de la mer dans le rapport 1 : 13,5.

A Alger, les différences des hauteurs barométriques aux heures correspondantes multipliées par 13,5, sont à très-peu près

12 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	9 h.	10 h.	11 h.
0mm,0	1,3	2,6	2,6	3,9	3,9	3,9	2,6	2,6	1,3	1,3	0

Si nous ajoutons à ces différences les variations produites par les changements de température de la mer, variations qui sont nulles à 12 heures et égales à 2 millimètres à 6 heures, nous obtiendrons la série suivante :

0mm	2,3	3,8	4,1	5,9	5,9	5,9	4,3	4,1	2,3	1,3	0

qui ne diffère presque pas de celle que nous obtenons pour les hauteurs de la mer.

Nous verrons plus loin que la marée solaire est haute à 6 heures du matin et basse à midi, comme la marée lunaire aux syzygies. Par conséquent, les hauteurs produites par la marée solaire seule doivent être les mêmes aux heures de même désignation du matin et du soir. Ainsi, *nous attribuerons les variations de niveau que nous avons signalées précédemment aux variations diurnes de la pression atmosphérique.*

Variations de niveau produites par les marées lunaires et solaires.

Pour pouvoir mesurer les marées de la Méditerranée, il fallait tenir compte de toutes les autres causes qui peuvent faire varier son niveau, et, d'après ce que nous avons vu précédemment, nous sommes en mesure de les apprécier. Nous avons choisi pour exemple les observations du mois de septembre 1842, qui ont été faites de quart d'heure en quart d'heure le jour et la nuit. Afin d'estimer l'effet moyen des brises et du soleil, nous avons opéré comme on l'a déjà indiqué; nous avons pris les sommes de toutes les hauteurs observées aux mêmes heures, et ensuite la moyenne de ces sommes pendant tout le mois lunaire. Ensuite nous avons retranché chacune de ces moyennes de l'observation correspondante à la même heure pour chaque jour du mois. Le tableau suivant contient les heures des maxima et minima de la marée pour chaque jour, et la valeur particulière des quatre ondulations de la marée, c'est-à-dire la différence entre un minimum de la hauteur de la mer et le maximum suivant, puis celle du maximum au minimum, etc.

Dans une colonne nous avons placé les moyennes de ces quatre oscillations, et dans deux autres les heures moyennes du maximum et celles du minimum de chaque jour.

Septembre 1843.

	HEURES moyennes des		HEURES DES								Amplitudes moy. de l'oscillat.	AMPLITUDES des oscillations de niveau produites par la lune.						
	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.								
	h.m	h.m		h. m	h. m	h. m	h. m	h. m	h. m	h. m	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
P. Q. 1	..	..	..	..	..	..	..	..	0.15	7.15		..	..	..	..	..	..	91
2	0.52	8.30	..	..	..	..	12. 0	8. 0	1.45	9. 0	52	..	..	..	32	59	65	53
3	1.45	8.52	..	..	..	..	12.45	8.45	3.30	9. 0	64	..	..	..	18	72	101	68
4	3. 7	9.15	..	..	..	..	2.30	8. 0	3.45	10.30	52	..	..	..	30	66	75	60
5	4.52	10.52	..	..	..	..	3.15	10. 0	6.30	11.45	52	..	..	..	24	77	92	17
6	4.52	..	..	..	..	..	3. 0	8.55	6.45	..	63	..	..	..	28	44	137	..
7	..	0.37	..	..	..	1.15	4.30	12. 0	9.14	..	47	..	..	29	17	58	85	..
P. L. 8	6.37	0.45	..	..	..	12.30	5.15	1. 0	8. 0	..	46	..	..	21	15	66	82	..
9	7. 0	0.52	..	..	..	12.30	5.15	1.15	8.45	..	54	..	..	41	11	94	71	..
10	7.45	1.22	..	..	..	1.15	7. 0	1.30	8.30	..	48	..	..	10	35	70	79	..
11	8.15	2.22	..	..	..	2.15	7.30	2.30	9. 0	..	44	..	..	18	33	57	70	..
12	10.22	4. 0	..	..	..	3. 0	10.15	5. 0	10.30	..	51	..	..	5	77	53	69	..
13	10. 7	3.52	..	..	..	3. 0	9.30	4.45	10.45	..	51	..	..	29	53	86	40	..
14	11.22	4. 7	..	..	..	3.30	11.15	4.45	11.30	..	57	..	..	33	76	87	33	..
15	0.15	5. 0	..	..	..	4. 0	0.15	6. 0	..	..	..	..	..	30	105	98	..	..
D. Q. 16	1.15	5.15	..	..	1.30	5.15	1. 0	5.15	..	..	45	..	39	29	71	41	..	..
17	1.15	9.22	..	..	1.30	8.15	1. 0	10.30	..	..	92	..	76	105	95	94	..	..
18	1.45	8.52	..	..	1.45	8.15	1.45	9.30	..	..	81	..	61	100	103	62	..	..
19	2.37	7.52	..	..	1. 0	8.30	4.15	7.15	..	..	58	..	17	84	82	53	..	..
20	3.15	9.15	..	..	2. 0	9.15	4.30	9.13	..	..	62	..	17	88	91	54	..	..
21	3. 7	10. 7	..	..	2.15	9.15	4. 0	11. 0	..	..	64	..	35	74	89	61	..	..
22	5. 0	10. 0	..	..	5.15	10. 0	4.45	..	..	..	76	..	45	76	76	109	..	..
N. L. 23	6.15	12.20	..	1.00	6.15	0.15	6.15	11.45	..	..	51	..	18	69	69	51	..	..
24	6. 0	1.15	..	..	5.45	1.25	6.15	..	..	..	70	..	61	77	55	89	..	..
25	6.45	2. 7	..	2.15	6.30	2. 0	7. 0	..	..	..	46	..	51	68	45	32	..	..
26	8.37	2.22	..	2.15	9. 0	2.30	8.15	..	..	..	90	..	99	96	69	..	..	..
27	9.45	2.52	..	2.00	10.15	3.45	9.15	..	..	..	72	10	129	104	45	..	..	..
28	11.30	3.37	..	2.15	11.30	5. 0	..	..	..	..	80	10	135	97	79	..	..	..
29	10.30	5.52	..	3.45	10.30	8. 0	..	..	..	..	121	26	137	185	..	..	..	..
P. Q. 30	12.45	6. 7	2	5.15	11.30	7. 0	..	..	..	..	60	46	77	57	..	..	..	..
							MOYENNE				62							

Au moyen des observations précédentes, nous avons déterminé la grandeur de la marée lunaire. Nous avons, en effet, admis que cette marée ne variait pas sensiblement pendant toute la durée du mois; par conséquent, la moyenne des amplitudes moyennes de l'oscillation, qui est 62 millimètres, nous a représenté l'effet moyen lunaire, ou la marée totale lunaire.

Pour déterminer maintenant la valeur de la marée solaire, nous nous sommes servis du nombre 2,35 qui indique le rapport des actions de la lune au soleil. Le quotient $\frac{62^{m}}{2,35} = 26^{mm}$ nous a fourni la grandeur de la marée solaire.

Nous adoptons donc pour valeurs de la marée luni-solaire, aux syzygies, $62^{m} + 26^{m} = 88^{mm}$; et, aux quadratures, $62^{m} - 26^{m} = 36^{mm}$. Ainsi l'unité de hauteur de la marée luni-solaire est $\frac{88^{m}}{2} = 44^{mm}$. Le tableau nous montre que, le jour de la nouvelle et de la pleine lune, la mer haute arrive vers 6 heures du matin (voyez *Pl. III*); en discutant plusieurs mois d'observation, j'ai vu qu'elle arrivait tantôt avant 6 heures, tantôt après, et j'ai pris en conséquence 6 heures du matin pour l'heure de l'établissement du port (1).

D'après ce qui précède, on voit qu'il n'est pas facile de déterminer si le maximum d'effet dû à l'action luni-solaire arrive le second jour après la syzygie, comme on l'a remar-

(1) En 1840, j'avais déjà reconnu l'influence de la lune sur les marées de la Méditerranée; en effet, dans un grand travail publié sur le port d'Alger en 1841 par M. Poirel, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'obligeance duquel je dois toutes les observations des hauteurs de la mer dont je me suis servi dans mon Mémoire, il est dit, à la page 106 : « M. Aimé » a reconnu que la mer monte quand le baromètre baisse, et réciproque- » ment, etc... Les marées barométriques ne sont pas les seules causes » des changements de niveau, les marées lunaires ont aussi sur ce phéno- » mène une influence, très-faible à la vérité, puisque les plus fortes ne dé- » passent pas le niveau moyen de 3 à 4 centimètres. L'heure de la pleine » mer paraît arriver six heures après le passage de la lune au méridien, à » l'époque des syzygies, etc. »

qué pour les marées océaniennes ; car la marée maximum, vers les syzygies, est à peu près de 88 millimètres; vers les quadratures, de 36 millimètres. Par conséquent, en sept jours, les hautes mers varient de 26 millimètres, et d'un jour au suivant, elles varient moyennement de 4 millimètres. Il faudrait donc, pour saisir le jour du maximum des marées hautes, estimer l'effet quotidien des brises avec une approximation plus petite que 4 millimètres, et la chose ne me semble pas praticable.

Nous venons de dire que la marée solaire est haute à 6 heures du matin, et basse à midi : les résultats précédents sont d'accord avec cette conséquence.

Nous avons indiqué un tableau (page 283) qui nous donne la série des hauteurs moyennes de la mer aux différentes heures du jour pendant vingt-quatre heures pour toute une année. Nous avons représenté aussi par une courbe, *Pl. III*, la série de ces hauteurs : elle montre deux maxima à 7 heures du matin et à 7 heures du soir, et deux minima à 2 heures du matin et 1 heure du soir.

Si nous corrigeons toutes ces hauteurs des influences produites par les variations diurnes barométriques, nous trouvons la série suivante :

	0 h.	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	9 h.	10 h.	11 h.
Minuit.	338mm	336	335	337	337	341	343	345	345	345	341	339
Midi...	340	339	339	344	348	352	354	355	355	348	345	340

Les maxima sont 345 et 355 millimètres, ils arrivent à 7 heures du matin et du soir.

Les minima sont 335 et 339 millimètres, ils arrivent à 2 heures du matin et à 1 heure du soir.

La variation moyenne est de 1 centimètre et une fraction.

Elle diffère de la valeur trouvée par le calcul pour l'amplitude de la marée solaire, de 1 centimètre [illegible]

En combinant l'effet dû aux brises [illegible] les marées luni-solaires, nous avons [illegible] qui donne la valeur de l'oscill[illegible]

Si maintenant, par des distillations successives, on isole le produit le plus volatil, et si l'on agite le liquide avec de l'acide sulfurique concentré, on parvient à isoler, à l'état de pureté, une matière très-fluide qui surnage cet acide, et dont l'odeur de choux pourris rappelle, à un haut degré, l'odeur du produit le plus volatil de la distillation du caoutchouc. C'est un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné, et présentant le même mode de division moléculaire; sa formule est

$$C^{10} H^{10},$$

donnant 4 volumes de vapeur. C'est ce que prouvent les nombres qui suivent (le liquide analysé bouillait à 39 degrés):

I. 0gr,295 de ce liquide ont produit 0,915 d'acide carbonique. Un accident a empêché de recueillir l'eau.

II. 0gr,280 de matière analysée d'une autre préparation ont produit 0,371 d'eau et 0,859 d'acide carbonique.

On déduit de ces nombres pour l'analyse en centièmes :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{10}...	85,7	84,6	83,7 (*)
H^{10}...	14,3	"	14,7
	100,0		98,4

La densité de la vapeur a été obtenue par la méthode de M. Gay-Lussac :

Poids du liquide.....	0gr,352
Volume de la vapeur.	144c.c.
Température	100°,5
Baromètre...........	766mm,5
Mercure soulevé	38

(*) Je dois faire remarquer que toutes les analyses dont les résultats sont consignés dans ce Mémoire, exécutées avec l'oxyde de cuivre seul et avec les anciens appareils, ont été néanmoins calculées dernièrement avec le nouveau poids atomique du carbone. Il en résulte qu'elles sont généralement un peu faibles en carbone.

Je me suis assuré, en analysant plusieurs fois de la naphtaline, que cette

Jours lunaires...	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	mm 289	287	297	310	315	335	330	324	345	344
Jours lunaires...	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	mm 353	345	337	335	331	346	347	335	360	368
Jours lunaires...	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	mm 369	378	364	363	380	360	320	326	311	289

Ainsi le niveau moyen change d'un jour au suivant. Il est le plus bas le second jour du mois lunaire, et le plus haut le vingt-cinquième. Il monte d'une manière à peu près continue pendant vingt-trois jours, et n'emploie que six jours et demi pour redescendre.

Les nombres précédents ont été calculés au moyen d'une série d'observations faites d'heure en heure pendant une année entière à Alger. Des observations du même genre, suivies à Bone par les soins de M. Laborie, ingénieur des ponts et chaussées, m'ont conduit au même résultat. Ainsi, il demeure évident pour moi que les niveaux moyens de la mer changent avec les lunaisons.

Ce fait, que je n'ai vu signalé nulle part, ne peut s'expliquer par la théorie ordinaire des marées ; et cependant il est évident qu'il est produit par l'action lunaire.

Dans les diverses recherches qui ont été entreprises en Europe pour reconnaître les marées atmosphériques, MM. Flaugergues, Bouvard et d'autres physiciens ont reconnu que la pression barométrique moyenne diurne n'était pas la même aux différentes lunaisons. Or, comme nous avons vu précédemment qu'une variation dans la pression barométrique amène un changement dans le niveau de la mer, j'ai cherché s'il n'existait pas une liaison entre les va-

riations de niveau moyen de la mer et celles du niveau moyen du baromètre. J'ai donc entrepris des calculs analogues à ceux des physiciens que je viens de citer, et les résultats que j'ai obtenus sont tout différents des leurs.

Variation de la hauteur barométrique pendant les divers âges de la lune.

Si nous examinons les nombres obtenus en Europe, qui représentent les variations barométriques aux divers âges de la lune, nous voyons que du jour de la nouvelle lune au huitième la hauteur barométrique ne varie pas, qu'il survient ensuite un minimum, puis un maximum, vers le 20 du mois, et qu'ensuite le baromètre baisse jusqu'au 30 du mois lunaire.

Voilà, au reste, les nombres obtenus par M. Flaugergues; ils sont analogues à ceux obtenus par M. Bouvard.

Hauteurs moyennes du baromètre à Viviers (Ardèche).

Nouvelle lune.....	755,48	
Premier octant....	755,44	
Premier quartier..	755,40	
Deuxième octant..	754,79	
Pleine lune.......	755,30	minimum.
Troisième octant..	755,69	
Second quartier...	756,23	maximum.
Quatrième octant..	755,50	

Ces nombres ne peuvent pas expliquer les mouvements de la mer que nous avons observés.

Il fallait donc ou que la marée atmosphérique fût sans influence sur les variations de niveau, ou que la marée atmosphérique observée à Alger fût toute différente de celle trouvée en Europe. J'ai cru, en conséquence, devoir calculer la marée atmosphérique avec les hauteurs barométriques faites à Alger pendant sept années, et je suis arrivé à ce résultat curieux, que *la marée atmosphérique à Alger est très-différente de celles déjà observées en divers points de l'Europe.*

Voici le tableau des hauteurs barométriques correspondantes aux âges de la lune, à Alger.

Jours.		Jours.		Jours.	
	mm		mm		mm
1	762,73.max.	11	761,89	21	761,82
2	762,09	12	761,49	22	761,52
3	762,06	13	761,45	23	761,48
4	761,39	14	760,70	24	761,34
5	761,53	15	760,56	25	761,22
6	761,77	16	761,38	26	760,47 min.
7	761,62	17	761,31	27	761,00
8	761,38	18	761,30	28	761,57
9	761,65	19	761,77	29	761,92
10	761,58	20	761,88	30	762,44

Nous voyons que *le maximum de hauteur arrive le premier ou second jour lunaire,* et *le minimum le vingt-sixième jour lunaire.* C'est précisément l'inverse qui a lieu pour les niveaux de la mer, et par conséquent les deux résultats sont d'accord avec la loi que nous avons énoncée précédemment, touchant l'influence de la pression barométrique sur le niveau de la mer. Mais on doit ajouter que les variations barométriques ne sont pas assez grandes pour rendre complétement compte des écarts de niveau de la mer d'un jour lunaire à l'autre; car ceux qu'elles doivent produire ne sont, comme l'indique la figure de la *Pl. III*, que moitié de ceux observés pour les hauteurs de la mer.

Je terminerai en faisant encore remarquer que les observations barométriques embrassent un intervalle de sept années, et celles de la mer seulement une période de douze mois (1).

(1) J'ai fait plusieurs tentatives pour déterminer dans quel sens et avec quelle vitesse se meut sur les côtes l'onde produite par l'attraction luni-solaire. Les matériaux que j'ai réunis sont très-minimes; cependant je crois devoir les présenter.

A Alger l'établissement du port a lieu à 6 heures;

A Bone, à 7 heures 30 minutes;

Dans le détroit de Messine, à 9 heures;

A Naples, entre 9 et 10 heures.

Ainsi l'instant de la haute mer paraît arriver d'autant plus tard qu'on

Conclusions.

Nous croyons pouvoir conclure de nos observations sur la mer, dans le port d'Alger, les conséquences suivantes :

1°. Il existe une marée luni-solaire sensible à Alger. L'amplitude de l'ondulation totale le jour des syzygies est de 88 millimètres, et l'établissement du port a lieu à peu près à 6 heures du matin.

2°. Une variation dans la longueur de la colonne barométrique correspond à une variation inverse et treize fois et demie environ plus forte dans la hauteur du niveau de la mer.

3°. Le niveau moyen de la mer varie pendant les différents mois de l'année. Il est plus bas dans les mois pendant lesquels il ne pleut pas que dans les autres. La différence de niveau peut atteindre 200 millimètres.

4°. Les vents d'est, c'est-à-dire ceux opposés à la direction du grand courant du littoral, font baisser le niveau. Les vents d'ouest, au contraire, le font monter.

5°. Les brises combinées aux vents régnants produisent une oscillation diurne, qui n'a qu'un maximum et qu'un minimum dans les vingt-quatre heures, et cette oscillation a cette propriété singulière, que le maximum qui arrive à une certaine heure pendant un certain mois de l'année, arrive deux heures plus tôt le mois suivant, et ainsi de suite de mois en mois, de sorte qu'en une année il est en avance de vingt-quatre heures. Le minimum suit la même marche.

6°. La variation diurne de la pression atmosphérique correspond à une variation de niveau appréciable sur les moyennes d'une année d'observations.

7°. Le niveau moyen quotidien est soumis à une variation de hauteur qui dépend de l'âge de la lune. Il est le plus bas le second jour de la nouvelle lune ; il monte, tous les

s'avance plus à l'est dans le premier bassin de la Méditerranée. Sur les côtes de France, les heures des établissements sont à peu près les mêmes que sur les côtes d'Algérie correspondantes aux mêmes latitudes. A Toulon, la mer est haute à 7 heures 46 minutes.

jours suivants, jusque vers la pleine lune où il subit une sorte de temps d'arrêt, puis il monte encore jusqu'au vingt-cinquième jour lunaire. Ensuite il descend très-brusquement jusqu'à la nouvelle lune.

8°. Les variations de niveau moyen barométrique correspondantes aux âges de la lune, observées à Alger, sont différentes de celles observées en Europe. Elles sont d'accord avec les variations de niveau moyen de la mer, qu'elles expliquent en partie.

PREMIER MÉMOIRE SUR L'ALCOOL AMYLIQUE;

PAR M. BALARD,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris.

La culture de la vigne a pris, dans le midi de la France, un si grand développement, l'extraction de l'alcool des vins s'opère sur de telles masses et donne lieu à des transactions commerciales d'une si grande importance, que les travaux qui tendent à améliorer les produits de cette industrie, tout à fait nationale, m'ont toujours paru dignes d'exciter à un haut degré l'intérêt de ceux qui s'occupent de sciences.

Il y a quelques années que mon attention fut appelée sur les eaux-de-vie de marc, sur les causes de la saveur désagréable qu'elles présentent, et qui, les faisant désigner sous le nom d'*esprits mauvais goût*, apportent à leur prix une dépréciation notable.

Quelques grands propriétaires du Midi, un distillateur habile de Montpellier, me remirent une certaine quantité de l'huile qui infecte ces alcools, en me priant de la soumettre à un nouvel examen qui pût éclairer sur les moyens de la séparer des produits dont elle altère le bon goût.

Je me prêtai à cette demande d'autant plus volontiers qu'elle m'offrait à la fois, pour moi-même, l'occasion de me procurer les matériaux d'un travail de science pure, et pour

ceux qui réclamaient mes conseils, les chances de voir améliorer la qualité d'un produit qui fait la principale richesse de ces pays.

On sait que l'huile de marc a été dans le temps étudiée par M. Aubergier, de Clermont-Ferrand. La description que j'en trouve dans les *Annales* me fait supposer qu'elle était presque entièrement formée d'éther œnanthique.

Celle que l'on mit à ma disposition n'avait pas une nature aussi simple. En essayant de séparer les matériaux qui la composaient, je fus amené à constater qu'elle contenait, outre une certaine quantité d'alcool ordinaire, de l'éther œnanthique, et cette matière huileuse qui, déjà décrite par M. Dumas sous le nom d'*huile de pommes de terre*, a été depuis désignée par M. Cahours sous celui d'*alcool amylique*.

Mes recherches m'amenèrent naturellement à étudier cette huile de plus près, et, tout en constatant son identité avec celle que M. Dumas avait examinée lui-même, et qui provenait de la fermentation de la fécule de pommes de terre, je fus conduit, par la découverte de quelques-uns de ses composés, et notamment de l'éther chlorhydrique et des sels analogues aux sels viniques, à la ranger non dans la classe des camphres, comme cela avait eu lieu jusqu'alors, mais dans celle des alcools.

Mais, pendant que j'essayais d'étendre et de compléter mes recherches, M. Cahours publiait ses intéressants travaux. Mes expériences n'auraient pu servir dès lors qu'à donner aux siennes propres une confirmation dont elles n'avaient certes nul besoin; aussi je laissai là un sujet que je croyais devoir être, dans peu, éclairci complétement par des travaux dont j'avais pu apprécier toute l'exactitude, occupé d'ailleurs que j'étais moi-même de recherches qui me paraissaient beaucoup plus importantes, et qui absorbaient tout mon temps.

D'autres travaux et probablement aussi l'absence de matière première ne permirent pas au jeune et laborieux

chimiste, qui avait publié ses premières observations, de compléter ce sujet. Il m'a semblé dès lors qu'il y aurait quelque avantage à le reprendre, et à utiliser les matériaux que je pouvais me procurer aisément comme prix de mes conseils, pour achever de tracer de cet alcool une histoire complète. Je crois y avoir en grande partie réussi, et être parvenu à obtenir un grand nombre de composés nouveaux qui, augmentant ainsi, dans la série amylique et au profit de la chimie, les termes correspondants que renferme l'histoire de l'alcool du vin et de l'esprit-de-bois, multiplieront en même temps, pour les physiciens, le groupe de composés à composition différente, mais à constitution moléculaire semblable, et qui peuvent leur permettre d'aborder ces questions de physique moléculaire si intéressantes et si ardues.

Mais il ne faut pas que je le taise, j'ai dû, pour arriver aux résultats que je publie aujourd'hui, perdre ou du moins employer beaucoup de temps et de matière. L'alcool amylique est insoluble dans l'eau, et les composés qu'il forme jouissent, pour la plupart, de la même insolubilité. Ces lavages aqueux qui, dans la préparation des combinaisons de l'alcool du vin, permettent, en sacrifiant une grande partie du produit, d'en extraire pour l'analyse une petite quantité dans un état de pureté parfaite, ne peuvent être employés ici. Pour isoler des corps d'aptitudes analogues, mêlés souvent en nombre assez grand, il faut, quand on ne peut utiliser le lavage par les acides, avoir recours à la différence de volatilité, et l'on sait combien d'imperfections sont attachées à l'emploi de ce moyen de séparation dont j'ai cependant forcément dû me contenter plus d'une fois. Il est aussi plusieurs composés que je n'ai fait encore qu'entrevoir et qui exigeront, de ma part, de nouvelles recherches. Je renverrai leur étude à un nouveau Mémoire; aujourd'hui, je ne dois m'occuper que de composés bien définis qu'on peut, je crois, sans hésiter, enregistrer d'hors et déjà dans les annales de la science.

L'huile brute de laquelle j'extrais l'alcool amylique offre elle-même, comme je l'ai déjà dit, un mélange complexe du genre de ceux dont je viens de parler. Deux procédés servent à l'obtenir; ils pourraient au besoin en fournir au commerce des quantités notables, si l'emploi en médecine de l'acide valérianique conservait l'extension qu'il a prise dans ces derniers temps. Quand, dans la distillation du marc de raisin, on prolonge l'opération quelque temps après que les produits ont cessé d'être alcooliques, la liqueur qui se condense est surnagée d'un liquide huileux, riche en éther œnanthique, mais qui contient aussi, entre autres produits, des quantités notables d'alcool amylique. Ce moyen d'extraction n'est pas le seul, et l'huile sur laquelle j'ai opéré avait été retirée par une rectification des alcools de mauvais goût eux-mêmes. Il est, en effet, des fabricants qui, soumettant à une nouvelle distillation les alcools de marc de très-mauvais goût, qu'ils se procurent à moindre prix dans le commerce, obtiennent ainsi, d'un côté, de l'alcool concentré d'assez bon goût, et, de l'autre, des espèces de vinasses alcooliques. Celles-ci retiennent en dissolution la plus grande partie de l'huile de marc; mais, quand on les étend d'eau, elles se troublent et laissent surnager ce produit à l'état brut. En distillant cette huile, en recueillant ce qui se condense entre 130 et 140 degrés, et en ajoutant à cette portion du produit de la potasse caustique pour décomposer l'éther œnanthique qu'il contient, on obtient de l'alcool amylique qui est tout à fait pur, si en distillant de nouveau on a le soin de ne recueillir le produit que lorsque l'ébullition s'opère à 132 degrés.

La liqueur qui distille à cette température présente cette odeur suffocante et provoquant la toux, qui caractérise l'alcool amylique. Cette propriété caractéristique et la température de son ébullition ne permettent pas de douter de son identité avec l'alcool amylique extrait des autres sources, ce qui est, du reste, pleinement confirmé par sa composition

et ses propriétés. Soumise à l'analyse, cette liqueur m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},476$ de matière analysée m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,589 d'eau et 1,185 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},406$ ont donné 0,503 d'eau et 1,000 d'acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone....	67,9	67,4	68,2
Hydrogène..	13,8	13,7	13,6
Oxygène....	18,3	18,9	18,2

J'ai aussi déterminé la densité de la vapeur ; voici les nombres de deux expériences :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	$0^{gr},472$	$0^{gr},430$
Capacité du ballon.............	$356^{c.c.}$	$363^{c.c.}$
Température de la vapeur.......	150°	171°
Air restant avec la vapeur.......	$2^{c.c.}$	$1,5^{c.c.}$
Température de l'air...........	4°	$7^{o},5$
Pression......................	738^{mm}	773^{mm}
Densité de la vapeur..........	3,20	3,19

Le calcul donnerait :

$$\begin{array}{ll} C^{10}\ldots & 8,432 \\ H^{12}\ldots & 1,651 \\ O^{2}\ldots & 2,205 \\ \hline & 12,288 \end{array}$$

$$\frac{12,288}{4} = 3,07$$

Je cite ces déterminations, quoique rappelant des faits déjà connus, afin de donner des preuves de cette identité de nature dans des produits qui semblent d'origine bien diverse.

Mais il ne faut pas le méconnaître cependant, avec une diversité apparente, cette origine se présente néanmoins comme identique en réalité. Tant qu'on a vu l'alcool amylique ne se produire que dans la fermentation de l'amidon de pommes de terre, et qu'on a ignoré son identité avec un

des principes de l'huile de marc, on a pu admettre que ce produit préexistait dans la couche extérieure des globules de l'amidon, dans l'enveloppe du raisin, et ne voir, dans la fermentation alcoolique et dans la distillation, qu'un moyen de le séparer des milieux qui le contenaient tout formé. Mais sa présence à la fois dans les produits de la fermentation du moût de vin, du moût de bière, des mélasses de betteraves, et du sucre de fécule, ne permet pas de douter aujourd'hui que ce ne soit là un produit artificiel, formé par le concours de circonstances qui accompagnent l'acte de la fermentation elle-même. On pourrait à cet égard supposer deux choses : ou bien que cet alcool est le résultat de l'altération de quelques-uns de ces composés organiques très-complexes qui provoquent cette fermentation, ou bien qu'il est un des produits du dédoublement du sucre lui-même, décomposé dans le cours d'une fermentation qui a cessé d'être franchement alcoolique, et que la présence des matières azotées en excès a déviée de sa marche normale. Il en serait alors de la formation de l'alcool amylique comme de celle de l'acide butyrique, qui se produit, comme on sait, aux dépens du glucose lui-même.

Cette dernière opinion, émise par M. Dumas, me paraît être infiniment plus probable que l'autre; tout en la regardant comme presque certaine, il ne faut pas méconnaître, cependant, qu'elle n'acquerra les caractères d'une vérité démontrée que lorsque les circonstances de la formation de l'alcool amylique, mieux connues, auront permis de transformer en ce produit la majeure partie du glucose, qui, dans les circonstances ordinaires, eût été changé en alcool proprement dit. Il y a évidemment des recherches intéressantes à diriger dans ce sens.

Si l'alcool provient de la décomposition du glucose lui-même, on sent dès lors combien est peu rationnelle la dénomination d'alcool amylique sous laquelle il est connu; je me garderai pourtant bien de conseiller d'en changer: c'est

surtout en matière de nomenclature que le mieux est l'ennemi du bien ; à cet égard, il faut ajourner, ce me semble, tout projet de réforme partielle et attendre l'époque où les chimistes, à peu près d'accord sur les choses, pourront s'entendre un peu sur les mots.

Parmi les produits divers auquel l'alcool amylique peut donner naissance, il en est un que j'avais obtenu en premier lieu, et de la préparation duquel je me suis occupé d'une manière plus spéciale ; c'est l'éther hydrochloramylique. Les affinités si énergiques du chlore qu'il renferme me faisaient espérer que ce composé me permettrait d'en obtenir plusieurs autres : cette espérance n'a pas été trompée.

Pour préparer cet éther, j'ai eu recours à la méthode directe, à la distillation d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool amylique. Après plusieurs cohobations successives, l'éher hydrochloramylique vient surnager le produit de la distillation, sous la forme d'une couche incolore que l'on débarrasse complétement d'alcool amylique en la lavant avec l'acide chlorhydrique concentré. Cet acide dissout, en effet, l'alcool amylique sans se mêler avec l'éther. L'éther hydrochloramylique bout entre 100 et 101 degrés, comme l'a constaté, du reste, M. Cahours, qui, comme on se le rappelle, a déjà obtenu ce produit en traitant l'alcool amylique par le chlorure de phosphore. Son analyse a déjà été exécutée par ce chimiste. Je donne ici pourtant l'une des miennes, afin de montrer que, malgré la diversité des procédés, les deux produits sont bien identiques :

I. $0^{gr},742$ de matière brûlés par l'oxyde de cuivre m'ont donné 1,519 d'acide carbonique et 0,694 d'eau.

II. $0^{gr},451$ de matière décomposés par la chaux vive ont fourni un résidu de chlorure d'argent pesant 0,612, qui représentent 0,151 de chlore.

On en déduit, pour la composition en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Carbone...	55,9	56,4
Hydrogène.	10,3	10,4
Chlore.....	33,5	33,2
Perte......	0,3	"
	100,0	100,0

M. Cahours n'a pas fait connaître la densité de la vapeur de ce composé. Je l'ai moi-même déterminée à plusieurs reprises.

Voici les nombres obtenus dans deux expériences :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	0gr,790	0gr,817
Capacité du ballon.............	389c.c.	354c.c.
Température de la vapeur.......	132°	123°
Air restant avec la vapeur..	1c.c.	1c.c.
Température de l'air...........	10°	11°,5
Pression	765,8mm	759mm
Densité de la vapeur............	3,77	3,84

Le calcul donnerait :

$$\begin{array}{ll} C^{10}\ldots & 8,432 \\ H^{11}\ldots & 1,514 \\ Cl\ldots & 4,880 \\ \hline & 14,826 \end{array}$$

$$\frac{14,826}{4} = 3,71$$

Ce composé donne donc 4 volumes de vapeur, et l'on voit que, par son groupement moléculaire, c'est bien l'analogue de l'éther chlorhydrique de l'alcool du vin.

Le composé de l'alcool amylique, analogue à l'éther proprement dit, avait depuis longtemps attiré mon attention. J'avais tenté de l'isoler, en faisant réagir sur l'alcool amylique les acides sulfurique et phosphorique, l'acide fluoborique, fluosilicique et le chlorure de zinc; mais je l'avais tenté vainement. La production simultanée de carbures d'hydrogène, d'une volatilité variable, n'avait pu que m'autoriser à soupçonner son existence. Pour la démontrer, je devais donc, renonçant à l'emploi de ces moyens empiriques en quelque sorte, et qui, dans ce cas, ne pouvaient me faire atteindre mon but, chercher un procédé rationnel qui manquait encore à la science.

Quand un chimiste, en effet, veut extraire l'éther d'un alcool donné, c'est uniquement aux agents de déshydratation qu'il s'adresse, et notamment à l'acide sulfurique. Mais la réaction n'est pas simple, bien s'en faut; d'autres pro-

duits se forment, même en opérant avec l'alcool et l'esprit-de-bois, et si l'éther de ce dernier corps n'était pas gazeux, si l'hydrogène bicarboné était liquide, on peut supposer que les éthers méthylique et vinique parfaitement purs seraient peut-être encore à découvrir. On sait, d'ailleurs, avec quelle difficulté on parvient à obtenir de l'éther vinique bien purgé de ces composés compliqués connus sous le nom d'*huiles douces du vin*. Or, si ces méthodes ne réussissent déjà qu'imparfaitement quand on opère sur ces alcools d'une constitution si simple, on peut en quelque sorte prédire avec certitude qu'elles échoueront dans le traitement d'un composé du même ordre, mais à poids moléculaire plus élevé.

Ce but, au contraire, on pourra, je l'espère, l'atteindre toujours et sûrement au moyen de l'action s'exerçant à chaud d'une solution alcoolique de potasse sur un éther chlorhydrique, sorte de composé que l'on peut presque toujours se procurer avec un alcool donné, en faisant réagir le chlorure de phosphore sur l'alcool lui-même. J'ai du moins constaté que ce moyen réussissait pour les éthers vinique et amylique.

L'éther chlorhydrique de l'alcool du vin n'éprouve, comme on le sait, aucune action de la part des dissolutions alcalines aqueuses; mais si on l'introduit avec une solution alcoolique de potasse dans un vase résistant que l'on ferme à la lampe, et si l'on expose ce mélange à la température de 100 degrés, du chlorure de potassium se dépose, et de l'éther proprement dit se trouve produit par une décomposition qui présente, on le voit, la même simplicité que celle qui pourrait se manifester entre deux sels.

Le procédé pour passer de l'éther chlorhydrique de l'alcool du vin à l'éther ordinaire étant ainsi trouvé, j'ai pu l'appliquer avec succès à l'éther hydrochloramylique lui-même, qui m'a fourni, par ce mode de traitement, un liquide d'une odeur suave, bouillant de 111 à 112 degrés, et

qui doit être placé à côté de l'éther vinique lui-même, mais sur lequel je me propose de revenir dans peu.

Je n'ai pas encore étendu plus loin mes recherches dans ce sens, mais tout porte à croire que ce mode d'action est général, et que l'histoire de l'alcool cétique, par exemple, pourrait s'enrichir, par ce moyen, du monohydrate de cétène, qui, comme on le sait, reste encore à découvrir.

Qu'il me soit permis de faire remarquer que la solution alcoolique de potasse qui exerce à chaud, et sous l'influence d'une certaine pression, la réaction dont je viens de parler, paraît être sans action à la température ordinaire. Il y aura lieu dès lors de reprendre l'étude de ce réactif, dont M. Regnault a fait connaître le premier l'efficacité, et de le faire agir dans ces conditions nouvelles sur les composés organiques chlorés. Il pourrait bien offrir aux chimistes un moyen d'oxygénation indirect, qui l'emporterait peut-être en efficacité sur les moyens directs que l'on emploie aujourd'hui. On sait qu'au delà d'un certain terme on ne peut enlever à quelques composés hydrogénés l'hydrogène qu'ils renferment en le remplaçant par l'oxygène, tandis que le chlore donne facilement lieu à une substitution analogue. La solution de potasse, si elle se comporte comme je l'ai vue agir sur l'éther hydrochloramylique, permettra de remplacer à son tour ce chlore par de l'oxygène, et pourra devenir ainsi la source de composés plus riches en ce principe que ceux que l'on connaît aujourd'hui.

Il est aisé de pressentir que si la solution alcoolique de potasse caustique permet de substituer de l'oxygène au chlore dans l'éther chlorhydrique, l'action d'une solution alcoolique de sulfure de potassium permettra d'échanger du chlore pour du soufre. L'expérience confirme en effet cette supposition.

Une solution alcoolique d'éther hydrochloramylique n'éprouve aucune action sensible à froid de la part d'une solu-

tion alcoolique de monosulfure de potassium; mais à la température à laquelle la liqueur distille, et mieux encore en prolongeant la réaction dans un vase clos par la méthode que j'ai décrite, il se produit une double décomposition à la suite de laquelle du chlorure de potassium se dépose et de l'éther sulfhydrique de l'alcool amylique se trouve produit.

Ce composé, que l'on isole par l'affusion de l'eau, bout à 216 degrés. Il possède exactement la composition que lui assigne le nom par lequel je l'ai désigné. C'est ce que prouvent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},500$ de ce composé, brûlés par l'oxyde de cuivre, ont fourni 0,568 d'eau et 1,253 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},551$ ont fourni 0,632 d'eau et 1,374 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.
Carbone...	68,2	68,3
Hydrogène.	12,6	12,7
Soufre.....	19,2	19,0
	100,0	100,0

résultats qui s'accordent avec la formule

$$C^{10}H^{11}S.$$

C^{10}...	750,0	68,9
H^{11}...	137,5	12,6
S....	201,2	19,5
	1088,7	100,0

Sa division moléculaire par la chaleur est la même d'ailleurs que celle des composés analogues de l'alcool du vin, dont nous devons la connaissance à M. Regnault. L'équivalent chimique de l'éther sulfhydramylique ne fournit en effet que 2 volumes de vapeur, ainsi que le prouvent les nombres suivants :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	$0^{gr},863$
Capacité du ballon..............	$288^{c.c.}$
Température de la vapeur.......	248°
Air restant avec la vapeur.......	$1^{c.c.}$
Température....................	21°
Pression........................	759^{mm}
Densité de la vapeur...........	6,3

Le calcul donnerait :

$$\begin{array}{ll} C^{10}\ldots & 8,432 \\ H^{11}\ldots & 1,514 \\ S\ldots\ldots & 2,218 \\ \hline & 12,164 \end{array}$$

$$\frac{12,164}{4} = 6,08$$

Dans cette détermination, l'éther sulfhydramylique s'était légèrement altéré : le produit distillé était un peu coloré, et le ballon renfermait des traces de matière non vaporisée.

L'éther sulfhydramylique présente à un si haut degré l'odeur et l'arrière-goût caractéristique de l'oignon, qu'il faudra certainement rechercher s'il n'y aurait pas identité entre cet éther composé et l'huile essentielle sulfurée que fournissent ces bulbes : c'est là une question que j'éclaircirai dans peu.

Le succès obtenu par M. Regnault dans la préparation du mercaptan au moyen de l'éther chlorhydrique et d'une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium, rendait probable que le même procédé pourrait fournir le composé analogue de l'éther amylique ; c'est, en effet, ce que j'ai observé. Ce produit, qui peut aussi être préparé par la méthode de M. Zeize, en distillant un mélange de sulfamylate de chaux et de sulfhydrate de sulfure, s'obtient surtout avec facilité quand on fait réagir à chaud, dans un vase clos, et par la méthode que j'ai décrite, une solution alcoolique de potasse saturée d'acide sulfhydrique sur de l'éther hydrochloramylique. Quand l'action est terminée, on voit, en étendant d'eau la liqueur, surnager un liquide d'apparence huileuse, d'une volatilité plus grande que le précédent, car il bout à 125 degrés, d'une odeur infiniment plus désagréable, et qui rappelle celle de l'acide sulfhydrique lui-même.

L'analyse du liquide qui le produit assigne, du reste, à celui-ci la composition que laissent pressentir son mode de

tige de platine. Dès que l'acide sulfurique a été saturé, on laisse refroidir et reposer le mélange acide au-dessous d'une cloche de verre qui repose sur une rainure remplie de mercure. Il se fait, au bout de cinq ou six heures, un dépôt de substance blanche pulvérulente ou nacrée. Lorsque ce dépôt n'augmente plus sensiblement, on décante l'acide, et l'on fait tomber la poudre sur une brique sèche que l'on porte immédiatement au-dessus d'une grande quantité d'acide sulfurique très-concentré. Le tout est recouvert d'une cloche aussi petite que possible, dont le bord inférieur plonge dans le mercure. Une cloche de grande dimension ne permet pas de dessécher aussi exactement l'air, et le produit blanc dont il s'agit, ainsi que plusieurs autres qui seront examinés, ne pourraient s'y conserver.

L'analyse du produit blanc qui vient d'être indiqué, ainsi que de tous les produits qui vont suivre, repose sur le dosage exact de l'oxygène et de l'acide sulfurique.

Le dosage de l'oxygène s'effectue d'après la méthode décrite dans le travail précédent. L'oxygène était mesuré dans le principe, mais la coïncidence constante des volumes ramenés aux poids, avec la perte directe, a permis plus tard d'omettre ce moyen de contrôle.

Lorsque la combinaison retient de l'acide sulfurique et de l'eau, il est très-convenable de disposer, à la surface du mercure sur lequel repose la cloche graduée destinée à recevoir le gaz, une couche d'acide sulfurique concentré, et d'ajouter au tube de décomposition, soit avant, soit après la chaux, une petite colonne d'amiante imprégnée d'acide sulfurique. On est certain ainsi de retenir l'eau, et d'empêcher, à la suite des oscillations de température que provoque le refroidissement du tube, l'introduction de l'humidité adhérente au mercure et aux parois de la cloche.

Quant à l'acide sulfurique, il a été dosé à l'état de sulfate de baryte. On détruit d'abord l'acide iodique contenu dans la combinaison à l'aide de l'acide chlorhydrique, puis

ment de chaleur, à la formation de composés analogues aux mercaptides, insolubles dans l'alcool et dans l'eau, mais solubles dans l'éther, d'où l'on peut les retirer par l'évaporation. Je ne les ai point encore soumis à l'analyse, mais la manière dont ils se produisent ne permet guère de douter qu'ils ne soient tout à fait les analogues de ceux que l'on obtient avec ces oxydes et le mercaptan de l'alcool du vin.

L'éther sulfhydramylique et le mercaptan amylique ne sont pas les seuls composés sulfurés de l'alcool amylique que je sois parvenu à obtenir. J'ai isolé aussi le sulfocarbonate d'amyle, l'analogue des sels désignés par Zeize sous le nom de *xanthates,* et constaté la similitude parfaite de propriétés et de nature qui existe entre ces deux groupes de composés.

Quand on verse dans une solution de potasse dans l'alcool amylique du sulfure de carbone dissous dans ce même alcool, une réaction immédiate, accompagnée d'un léger dégagement de chaleur, se produit, et la masse se prend en une bouillie composée d'un liquide jaune et de petites écailles cristallines d'un blanc-citron, qui paraissaient très-grasses au toucher.

Ces écailles, séparées par l'expression et l'imbibition du liquide qui les imprègne, sont solubles dans l'eau, à laquelle elles communiquent une teinte jaune et une saveur amère des plus prononcées.

Elles se dissolvent aussi dans l'éther et dans l'alcool lui-même, plus à chaud qu'à froid, de telle sorte qu'on peut les séparer par la réfrigération du liquide dans un grand état de pureté.

Le xanthamylate de potasse, le seul que j'ai analysé, est anhydre. Sa solution donne, par son affusion dans les sels de plomb, de cuivre, d'argent et de manganèse, des précipités qui présentent cette teinte jaune que développent, dans les mêmes dissolutions, les xanthates proprement dits. Celui d'argent noircit peu de temps après sa formation.

Le xanthamylate de potasse, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne lieu à la production d'une huile jaunâtre, probablement l'acide xanthamylique, mais que je n'ai pas encore analysée.

En brûlant ce sel, mêlé de phosphate de cuivre, par l'oxyde de cuivre, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. 0gr,938 de matière analysée ont produit 0,452 d'eau et 1,216 d'acide carbonique.

II. 0gr,500 de matière, traités par l'acide chlorhydrique, ont donné 0,362 de chlorure de potassium représentant 0,1145 de potasse.

Ces résultats conduisent aux nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone....	35,4	35,4
Hydrogène..	5,3	5,4
Potasse.....	22,9	23,1
Soufre......	"	32,2
Oxygène....	"	3,9
		100,0

Un accident est survenu pendant le dosage du soufre, et je ne l'ai pas recommencé. Mais les nombres qui précèdent ne permettent pas de douter que ce composé ne soit l'analogue du xanthate de potasse de Zeize et n'ait pour formule

$$2CS^2 + C^{10} H^{11} O, KO.$$

Les éthers chlorhydrique, iodydrique, bromhydrique et enfin sulfhydrique de l'alcool amylique étant ainsi maintenant bien connus, j'ai dû, pour compléter cette série, m'occuper de l'éther cyanhydrique lui-même, et essayer d'obtenir le composé analogue à celui dont nous devons la découverte à M. Pelouze.

Les modes de production de ce composé ne manquent pas, car je l'ai entrevu soit en distillant des sulfoamylates avec du cyanure de potassium, soit en chauffant avec ce cyanure l'éther oxalamylique dont je vais parler bientôt. Un

autre moyen de l'obtenir, probablement le meilleur, consiste à traiter à chaud le cyanure de potassium par une dissolution alcoolique d'éther hydrochloramylique; on obtient ainsi du chlorure de potassium et un éther qui est bien l'analogue de l'éther de M. Pelouze, mais sur lequel je me propose de revenir.

L'alcool amylique, que je viens de montrer apte à produire des éthers à hydracides, forme aussi, comme on doit s'y attendre, des éthers à oxacides nombreux. Il en est trois que j'ai obtenus dans un plus grand état de pureté; ce sont les seuls dont je doive m'occuper aujourd'hui.

M. Cahours, dans la préparation de l'éther acétamylique, a fait intervenir la présence de l'acide sulfurique pour favoriser la réaction. Quant à moi, j'ai essayé, au contraire, de me passer de l'emploi de ce corps qui, comme je le dirai tout à l'heure, donnant lieu à la production de carbures isomériques d'une volatilité variable, rend beaucoup plus difficile la purification des produits. J'ai toujours opéré par la méthode directe.

Elle réussit pleinement, du reste, avec l'acide oxalique, qui présente, dans son action sur l'alcool amylique, des phénomènes dignes d'intérêt.

Quand on traite l'alcool amylique par un assez grand excès d'acide oxalique cristallisé, et qu'on fait chauffer le mélange, on obtient, à la partie inférieure du vase, un liquide aqueux, solution d'acide oxalique saturée à chaud, et une liqueur huileuse, à odeur de punaise très-prononcée qui laisse, par son refroidissement, déposer aussi de l'acide oxalique.

Cette liqueur huileuse, saturée par du carbonate de chaux, donne lieu à la production d'un sel, soluble plus à chaud qu'à froid, et qui cristallise, par le refroidissement de la liqueur, en belles écailles cristallines.

Ce sel, d'après son mode de production, semble être un

oxalamylate de chaux; c'est ce que justifie son analyse.

Il cristallise en belles lames rectangulaires; il est peu stable; quand on essaye de déterminer l'eau qu'il contient par un courant d'air sec à 100 degrés, il se décompose; de l'alcool amylique se régénère, et de l'oxalate de chaux, avec excès d'acide, se trouve formé.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. 0gr,599 de matière ont donné 0,200 de sulfate de chaux.

II. 0gr,646, mêlés avec du phosphate de cuivre et brûlés par l'oxyde de ce métal, ont fourni 0,384 d'eau et 0,992 d'acide carbonique.

On déduit de ces expériences, pour la composition en centièmes, en la calculant comme s'il contenait 2 équivalents d'eau :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone...	42,6	41,8
Chaux.....	14,2	13,9
Hydrogène.	5,5	5,4
Oxygène...	28,6	29,8
Eau.......	9,1	9,1
	100,0	100,0

La dissolution de ce sel peut servir à préparer d'autres composés analogues. Précipitée par le carbonate de potasse, elle donne de l'oxalamylate de potasse, sous la forme de belles lames nacrées qui présentent, à un haut degré, cet aspect gras qui va croissant dans les sels viniques, à mesure que l'alcool qui les forme est plus riche en carbone et d'un poids moléculaire plus élevé. Je n'ai point encore soumis ce composé à l'analyse.

Cette solution d'oxalamylate de chaux ou de potasse, versée à son tour dans une dissolution d'azotate d'argent, donne lieu, par double décomposition, à la production d'un oxalamylate d'argent peu soluble, et qui se dépose en lamelles nacrées qui paraissent aussi très-onctueuses au toucher et qui sont anhydres, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

I. 0gr,743 de ce sel ont fourni 0,265 d'eau et 0,831 d'acide carbonique.

II. 0gr,498 ont fourni 0,197 d'argent métallique.

On en déduit, pour l'analyse en centièmes,

	Calculé.	Trouvé.
Carbone....	31,3	30,2
Hydrogène..	4,1	3,9
Argent.....	40,5	39,6
Oxygène....	24,1	26,3
	100,0	100,0

Cet oxalamylate d'argent est, du reste, d'une décomposition facile : non-seulement la lumière l'altère facilement, mais quand on le conserve, au bout d'un certain temps on trouve qu'il s'est régénéré de l'oxalate d'argent avec excès d'acide. Il serait intéressant de suivre cette réaction, car le sel étant anhydre, il n'a pu, dans ce cas, reproduire de l'alcool amylique.

On sait que l'alcool amylique donne naissance à des sulfamylates sur l'étude desquels je ne reviendrai pas, puisqu'ils ont été décrits avec soin par M. Cahours; les oxalamylates leur ressemblent beaucoup, mais présentent moins de stabilité. Tandis que les sulfamylates peuvent être portés à l'ébullition sans inconvénient notable, la dissolution aqueuse des oxalamylates doit être concentrée à un feu très-doux. Si on la soumet à l'ébullition, il se régénère de l'alcool amylique, de l'oxalate de chaux se dépose, et de l'acide oxalique reste en liberté et en dissolution dans la liqueur.

Quand on soumet à la distillation la liqueur huileuse qui a donné naissance à l'oxalamylate de chaux, la température s'élève graduellement jusqu'à 262 degrés. Elle reste à peu près stationnaire à ce point, et ce qui distille alors est un éther oxalique que l'on peut obtenir pur par une nouvelle distillation, et en ne conservant que ce qui passe à 262 degrés.

Cet éther oxalamylique, dont l'odeur de punaise est fort prononcée, a une constitution analogue à celle que lui assigne le nom par lequel je le désigne.

I. 0^{gr},388 d'éther oxalamylique m'ont donné 0,338 d'eau et 0,876 d'acide carbonique.

On peut déduire de cette expérience, pour la composition de l'éther oxalamylique :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone...	63,02	62,4
Hydrogène.	9,49	9,6
Oxygène...	27,49	27,9
	100,00	100,0

Il a, comme on devait s'y attendre, la division moléculaire que présentent les éthers oxaliques de l'alcool et du méthylène. Les nombres suivants prouvent que la molécule ne donne que 2 volumes de vapeur.

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.	1gr,346
Capacité du ballon.............	373c.c.
Température de la vapeur.......	304°
Air restant dans la vapeur.......	7c.c.
Température de l'air...........	6°
Pression.....................	760mm,4
Densité de la vapeur...........	8,4

Le calcul donnerait :

C^{12}...	10,123
H^{11}...	1,513
O^{4}....	4,410
	16,046

$$\frac{16,046}{2} = 8,02$$

L'excédant trouvé n'a pas lieu de surprendre si l'on songe que, n'ayant alors à ma disposition qu'un bain d'huile, je n'ai pu chauffer au-dessus du point d'ébullition autant que je l'aurais désiré. D'ailleurs, à cette température, le liquide commence déjà à s'altérer.

Cet éther, qui ne manifeste pas plus que les autres éthers connus les réactions ordinaires de l'acide qu'il contient, se décompose au contact de l'eau, et surtout par les dissolutions alcalines, en oxalate et en alcool amylique qui se régénère. Mis en présence avec une solution aqueuse d'ammoniaque, il se transforme en oxamide et alcool amylique

par une réaction curieuse et tout à fait identique avec celle qu'éprouve l'éther oxalique ordinaire soumis à la même influence.

L'ammoniaque à l'état de gaz ou en dissolution dans l'alcool absolu exerce sur l'éther oxalique une action que les analogies permettaient aussi de prévoir. De l'alcool se régénère, et un produit correspondant à l'oxaméthane se trouve formé. Ce composé est soluble dans l'alcool, d'où il se sépare par l'évaporation, sous la forme de rudiments, de cristaux trop mal terminés cependant pour que j'aie pu jusqu'à présent en apprécier les formes.

L'oxamylane, car c'est le nom que doit porter ce composé nouveau, se décompose par l'action des alcalis faibles, et se transforme par l'eau bouillante en alcool amylique et en cet acide oxamique que j'ai fait connaître il y a deux ans, et dont la découverte me semble, ainsi que je le disais en terminant mon Mémoire, renfermer implicitement la connaissance de la véritable constitution des composés de l'ammoniaque avec les oxacides anhydres. En faisant cette remarque, je suis, du reste, loin de réclamer pour mon compte la priorité de cette découverte quand elle aura eu définitivement lieu. J'estime surtout les idées théoriques quand elles se traduisent presque immédiatement en expériences concluantes. Je n'ai pas fait ce nouveau pas dans la voie que j'avais ouverte il y a deux ans; je n'ai pas encore isolé l'acide sulfamylique; je laisse aussi à celui qui parviendra à extraire cet acide à l'état de pureté et à régénérer, par son union avec l'ammoniaque, le sulfate anhydre de Rose, tout l'honneur d'avoir fixé l'opinion des chimistes sur ce singulier composé.

L'éther oxalamylique, dont la température d'ébullition est si élevée, et qui contient d'ailleurs un acide très-énergique, peut servir à préparer d'autres composés éthérés par double décomposition.

Ainsi, j'ai pu obtenir de l'éther cyanhydrique en le fai-

sant agir sur le cyanure de potassium, et il y a lieu de croire que ce n'est pas le seul composé salin sur lequel il pourra exercer de l'action.

L'alcool amylique, que je viens de montrer fournir avec l'acide oxalique des sels viniques bien caractérisés, en forme aussi avec l'acide tartrique. Quand on traite l'acide tartrique ordinaire par l'alcool amylique, il distille d'abord de l'acide amylique; mais bientôt, la température s'élevant, on obtient dans le récipient une liqueur acide et un produit éthéré. Je n'ai encore examiné suffisamment ni l'un ni l'autre; j'y reviendrai plus tard.

La liqueur qui reste dans la cornue se prend, par le refroidissement, en une masse sirupeuse, qui, dans l'espace de vingt-quatre heures, laisse déposer une matière blanche qu'on peut priver, au moyen de l'éther, de la liqueur visqueuse au milieu de laquelle elle s'est formée.

Cette matière blanche n'est pas de l'acide tartramylique, comme je l'avais pensé; mais la liqueur sirupeuse qui l'entoure, et dont l'amertume est insupportable, traitée par le carbonate de chaux, donne lieu à la production d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid, et qui se prend, par le refroidissement, en lamelles nacrées, mais beaucoup moins brillantes que celles de l'oxamylate, et qui présentent aussi à un haut degré l'aspect gras qui caractérise les sels viniques de l'alcool amylique, et que j'ai déjà fait remarquer.

La dissolution de ce sel, précipitée par une dissolution concentrée d'azotate d'argent, donne lieu à un sel d'argent peu soluble, à aspect nacré, que j'ai soumis à l'analyse.

I. 0gr,676 de matière analysée ont fourni 0,280 d'eau et 0,809 d'acide carbonique.

II. 0gr,599 de matière ont produit, par la calcination, 0,198 d'argent métallique.

On en déduit, en supposant que c'est un tartramylate d'argent anhydre :

	Calculé.	Trouvé.
Carbone....	33,0	32,6
Hydrogène..	4,5	4,6
Argent.....	33,0	32,5
Oxygène....	29,5	30,3
	100,0	100,0

Les tartramylates se décomposent aussi facilement que les oxamylates.

Parmi les sujets qui devaient attirer mon attention, se trouvait naturellement l'action des agents d'oxydation sur l'alcool amylique. Je l'ai étudiée avec quelque détail.

On connaît les belles recherches de MM. Dumas et Stas à ce sujet; on sait qu'en appliquant à ce composé le traitement par la potasse, dont ils avaient constaté l'efficacité sur l'alcool ordinaire, ils sont parvenus à isoler un acide particulier, analogue à l'acide acétique, acide que la nature prépare elle-même, et qui paraît communiquer à la racine de valériane une partie de son efficacité.

Il y a aussi longtemps que j'ai réussi à obtenir avec l'alcool amylique, l'acide correspondant à l'acide acétique; mais c'est aux moyens ordinaires d'oxydation, au mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, que j'ai eu recours; c'est celui qui m'a le mieux réussi.

Si l'on mêle de la solution de bichromate de potasse saturée à froid avec un exces d'acide sulfurique, et qu'on verse de l'alcool amylique dans la liqueur ainsi composée, de la chaleur se développe, il se produit de l'alun de chrome, et de l'acide valérique reste dissous dans un liquide aqueux que surnage de l'éther valéramylique d'apparence huileuse.

MM. Dumas et Stas avaient déjà consigné dans leur Mémoire la formation de ce composé huileux, et pensé, d'après sa nature, que ce pourrait bien être l'aldéhyde amylique; mais un examen plus approfondi, qui devenait nécessaire

au point de vue où j'étais placé, m'a fait reconnaître que c'était là l'éther valéramylique lui-même.

Sa décomposition par la potasse en acide valérique et alcool amylique régénéré ne peut laisser aucun doute sur la véritable nature de ce composé ; c'est un corps liquide dont l'odeur rappelle celle qui s'exhale de certaines vendanges en décomposition, et qui bout à 196 degrés environ. Pour éviter les carbures d'hydrogène auxquels l'acide sulfurique peut donner naissance, je l'ai reproduit, du reste, d'une manière directe par l'action de l'acide valérique sur l'alcool amylique lui-même. Son analyse, qui a été publiée par MM. Dumas et Stas, lui assigne pour formule

$$C^{10}H^{9}O^{3} + C^{10}H^{11}O.$$

Il donne 4 volumes de vapeur, ainsi que le prouvent les nombres suivants :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon vide.......	1gr,033
Capacité du ballon.............	374c.c.
Température de la vapeur.......	240°
Air restant avec la vapeur.......	14c.c.
Température de l'air............	5°,5
Pression corrigée...............	760mm,4
Densité de la vapeur............	6,17

Le calcul donne :

C^{20}...	16,864
H^{20}...	2,752
O^{4}....	4,416
	24,032

$$\frac{24,032}{4} = 6,01$$

Il a la même constitution en centièmes que l'aldéhyde amylique, mais sa constitution est bien différente.

L'existence de cette aldéhyde amylique me semblait offrir beaucoup d'intérêt, et j'ai fait pour l'isoler bien des essais qui n'ont pas encore été tout à fait fructueux. Je dis pour l'isoler, car la teinte brune que les alcalis développent sur le produit de la décomposition de l'alcool amylique par le feu, ainsi que dans certains liquides qui résultent de

l'oxydation de l'alcool amylique, ne permet guère de douter de son existence. La potasse, en effet, quand on la fait bouillir avec les produits de l'action de l'acide nitrique sur l'alcool amylique, et surtout avec le liquide que l'on obtient dans la lampe sans flamme alimentée par cet alcool, donne lieu à la production d'une matière d'apparence résineuse, tout à fait analogue à celle qui se manifeste dans le traitement de l'aldéhyde ordinaire; mais ces liqueurs ne réduisent pas les sels d'argent, et ne m'ont jusqu'à présent rien donné d'ailleurs avec l'ammoniaque qui ressemblât au composé défini et cristallisé qui a permis d'isoler l'aldéhyde vinique.

L'action du mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'alcool amylique offre du reste, à mon avis, le meilleur moyen d'obtenir en grandes proportions l'acide valérianique lui-même. En distillant la liqueur qui tient en dissolution l'alun de chrome, on recueille cet acide en solution dans l'eau; en décomposant l'éther valérique par la potasse, on obtient du valérate et de l'alcool amylique régénéré; or, celui-ci pouvant à son tour éprouver la même transformation, on conçoit qu'on peut avec succès utiliser cette méthode pour transformer la totalité de l'alcool amylique sur lequel on opère en cet acide valérianique dont l'étude commence à présenter tant d'intérêt.

C'est qu'en effet, outre les applications qu'on commence à en faire en médecine, on verra, sans aucun doute, se multiplier les circonstances naturelles de sa production. On sait que c'est lui qui communique à la valériane son odeur, et probablement la plus grande partie de ses propriétés médicales : c'est encore lui qui donne aux vinasses de vin qui se putréfient l'odeur tout à fait caractéristique qui accompagne leur altération. M. Chevreul l'a trouvé dans l'huile de marsouin, dans les baies de *Viburnum opulus*. J'ai lieu de croire que certaines sécrétions animales en renferment aussi, et j'espère le démontrer plus tard. Je

crois, enfin, en avoir extrait de certains fromages dans un état d'altération très-avancé. La râclure des croûtes de celui de Roquefort, connue et conservée dans le midi sous le nom de *rhubarbe*, m'a en effet fourni, par la distillation avec de l'acide sulfurique affaibli, un acide organique qui avait toutes les propriétés de l'acide valérianique, mais que je n'ai cependant pas analysé.

Je ne dois pas, à cet égard, passer du reste sous silence un rapprochement curieux : il est certaines qualités d'eau-de-vie qui éprouvent sur les marchés une dépréciation causée par une odeur et un goût de fromage qu'y constatent les dégustateurs. Il est difficile de ne pas croire que l'acide valérique et l'éther valéramylique ne soient les causes réelles du mauvais goût que présentent ces produits.

Parmi les agents d'oxydation de l'alcool amylique, il ne faut pas oublier l'acide azotique lui-même. A froid, cet acide ne paraît pas agir sur l'alcool amylique, et ne se mêle point avec lui comme le font l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique; mais si l'on élève la température jusqu'à ce que quelques bulles de gaz commencent à se dégager, l'action dont ce dégagement gazeux est l'indice se continue avec cette intensité qui accompagne la production de l'éther nitreux ordinaire, et qui exige, pour être convenablement modérée, le prompt retrait du feu, l'affusion même de l'eau froide. On trouve dans la cornue, quand la réaction s'est apaisée, une liqueur jaunâtre qui doit sans doute à l'aldéhyde amylique la faculté de brunir fortement par les alcalis, et de laquelle j'ai retiré aussi de l'acide valérianique. Dans le récipient, qu'il convient de refroidir, il se condense une liqueur huileuse qui renferme de l'éther et de l'aldéhyde valériques, de l'acide cyanhydrique, et enfin de l'éther azoteux de l'alcool amylique. En traitant par la potasse les portions de ce liquide qui distillent avant 100 degrés, on décompose l'acide cyanhydrique qu'elles renferment. Il se dégage de l'ammoniaque, et le produit

qui distille à 96 degrés est l'éther azoteux, sur lequel la potasse n'exerce qu'une action plus lente.

Cet éther, qui peut aussi s'obtenir d'une manière directe en faisant arriver dans de l'alcool amylique un courant de vapeurs nitreuses, obtenues par l'acide azotique et l'amidon, est un liquide légèrement coloré en jaune; sa couleur se fonce par l'élévation de température, et revient à sa teinte première par le refroidissement; sa vapeur aussi est légèrement rutilante. Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},448$ de matière ont donné 51 centimètres cubes d'azote, à la température de 8 degrés et à 770 millimètres de pression.

II. $0^{gr},371$ de matière ont fourni, par la combustion au moyen de l'oxyde de cuivre, 0,319 d'eau et 0,694 d'acide carbonique.

On en déduit, pour l'analyse en centièmes,

	Calculé.	Trouvé.
Carbone....	51,2	50,3
Hydrogène..	9,4	9,5
Azote......	13,0	13,6
Oxygène....	26,4	26,6
	100,0	100,0

J'ai aussi déterminé la densité de sa vapeur; voici les nombres que j'ai obtenus :

Excès de poids du ballon plein d'air sur le ballon vide......	$0^{gr},695$
Capacité du ballon...........	$347^{c.c.}$
Température de la vapeur....	142°
Air restant avec la vapeur....	$15^{c.c.}$
Température de l'air.........	4°
Pression....................	$761^{mm},0$
Densité de la vapeur..........	4,03

Le calcul donnerait :

C^{10}...	8,432
H^{11}...	1,514
Az^2...	1,952
O^4....	4,410
	16,308

$$\frac{16,308}{4} = 4,07$$

C'est donc l'analogue de l'éther azoteux de l'alcool or-

dinaire, dont il rappelle, jusqu'à un certain point, l'odeur.

J'ai vainement essayé d'obtenir l'éther azotique par le procédé de M. Millon. Malgré la présence de l'azotate d'urée dans la réaction, celle-ci n'en arrive pas moins à devenir tumultueuse, et à donner naissance à de l'éther azoteux, et non à de l'éther azotique. Ce dernier composé reste donc encore à découvrir.

Pour atteindre le but que je m'étais proposé, celui de tracer de l'alcool amylique une histoire à peu près complète, j'ai dû m'occuper du carbure d'hydrogène, analogue à l'hydrogène bicarboné, auquel peut donner lieu la soustraction des éléments de l'eau. Je me suis même occupé de cette action avec d'autant plus de persévérance, que j'espérais, en n'opérant qu'une déshydratation partielle, obtenir l'éther proprement dit, pour la préparation duquel je n'ai découvert que depuis peu la méthode rationnelle que j'ai décrite il y a quelques instants. J'ai donc eu successivement recours à l'emploi de l'acide sulfurique, des acides fluoborique et fluosilicique, de l'acide phosphorique hydraté et anhydre; enfin, du chlorure de zinc, dont M. Masson a le premier fait connaître l'efficacité.

Les résultats que j'ai obtenus avec ces divers agents ont été à peu près les mêmes. Je ne décrirai ici avec quelques détails que ceux qui accompagnent l'action de ce dernier réactif.

A froid, l'alcool amylique ne se dissout pas dans une solution de chlorure de zinc, même concentrée et marquant 70 degrés au pèse-sel; mais si l'on chauffe ces deux corps, le mélange a lieu, et le liquide homogène qui en résulte commence à distiller à la température d'environ 130 degrés.

Si l'on redistille le produit obtenu, son ébullition, qui commence à se manifester à 60 degrés, continue sans interruption, la température s'élevant graduellement jusqu'à près de 300 degrés.

Si maintenant, par des distillations successives, on isole le produit le plus volatil, et si l'on agite le liquide avec de l'acide sulfurique concentré, on parvient à isoler, à l'état de pureté, une matière très-fluide qui surnage cet acide, et dont l'odeur de choux pourris rappelle, à un haut degré, l'odeur du produit le plus volatil de la distillation du caoutchouc. C'est un carbure d'hydrogène isomérique avec l'hydrogène bicarboné, et présentant le même mode de division moléculaire; sa formule est

$$C^{10} H^{10},$$

donnant 4 volumes de vapeur. C'est ce que prouvent les nombres qui suivent (le liquide analysé bouillait à 39 degrés):

I. $0^{gr},295$ de ce liquide ont produit 0,915 d'acide carbonique. Un accident a empêché de recueillir l'eau.

II. $0^{gr},280$ de matière analysée d'une autre préparation ont produit 0,371 d'eau et 0,859 d'acide carbonique.

On déduit de ces nombres pour l'analyse en centièmes :

		Trouvé.	
	Calculé.	I.	II.
C^{10}...	85,7	84,6	83,7 (*)
H^{10}...	14,3	"	14,7
	100,0		98,4

La densité de la vapeur a été obtenue par la méthode de M. Gay-Lussac :

Poids du liquide.....	$0^{gr},352$
Volume de la vapeur.	$144^{c.c.}$
Température........	$100^{o},5$
Baromètre...........	$766^{mm},5$
Mercure soulevé.....	38

(*) Je dois faire remarquer que toutes les analyses dont les résultats sont consignés dans ce Mémoire, exécutées avec l'oxyde de cuivre seul et avec les anciens appareils, ont été néanmoins calculées dernièrement avec le nouveau poids atomique du carbone. Il en résulte qu'elles sont généralement un peu faibles en carbone.

Je me suis assuré, en analysant plusieurs fois de la naphtaline, que cette

d'où l'on déduit :

Poids du litre.......	3,52
Densité de la vapeur.	2,68

Le calcul donne :

$$\begin{array}{ll} C^{10}\ldots & 8,432 \\ H^{10}\ldots & 1,376 \\ \hline & 9,808 \end{array} \qquad \frac{9,808}{4} = 2,45$$

Quand on traite ensuite par une nouvelle quantité de chlorure de zinc la portion du produit d'où l'on a séparé le carbure précédent, et qu'on la distille de nouveau en recohobant même les produits sur le chlorure de zinc, afin qu'aucune portion de matière n'échappe à son action, et que l'action soit suffisamment prolongée, il se rassemble peu à peu à la surface de la liqueur saline un liquide huileux qui n'est plus miscible avec elle. Cette huile commence à bouillir à 160 degrés, mais la température de son ébullition s'élève encore graduellement jusqu'à près de 300 degrés. Les premiers produits, qui distillent à 160 degrés, présentent les propriétés que M. Cahours assigne à son amylène. Ce liquide possède, en effet, une odeur légèrement camphrée, analogue à celle de l'essence de térébenthine altérée, et une composition que M. Cahours a constatée et qui la présente comme sensiblement isomérique avec l'hydrogène bicarboné lui-même; mais sa densité de vapeur est 4,9, c'est-à-dire deux fois plus grande que la précédente, ce qui, en admettant que la division moléculaire a lieu aussi par 4, donne pour formule à ce corps

$$C^{20}\,H^{20}.$$

Les produits que l'on recueille à partir de 160 degrés et aux diverses températures croissantes de l'ébullition, ont toujours sensiblement la même composition en centièmes

---

différence entre le poids de la matière analysée et la somme des poids de l'hydrogène et de l'oxygène ne tenait pas à ma méthode d'analyse, mais à la présence d'une petite quantité d'oxygène, que contenait la matière que je n'avais pu distiller sur du potassium dont j'étais dépourvu en ce moment.

que l'hydrogène bicarboné, mais la densité de leur vapeur augmente à mesure que la température à laquelle ils ont distillé s'élève.

Les analyses et les déterminations de densités de vapeurs dont je rapporte ici les résultats justifient cette assertion.

$0^{gr},421$ de liqueur recueillie entre 160 et 200 degrés ont fourni 0,535 d'eau et 1,293 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, en centièmes :

Carbone...	83,8
Hydrogène.	14,0

I. $0^{gr},386$ de matière bouillant de 220 à 250 degrés ont fourni 0,479 d'eau et 1,194 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},377$ de matière analysée ont fourni 0,468 d'eau et 1,165 d'acide carbonique.

	I.	II.
Carbone....	84,4	84,3
Hydrogène..	13,8	13,8

L'analyse du carbure obtenu par l'acide phosphorique anhydre amène aux mêmes résultats :

I. $0^{gr},387$ de carbure distillant de 200 à 250 degrés ont fourni 0,488 d'eau et 1,189 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit en centièmes :

Carbone....	84,1
Hydrogène..	3,9

Le traitement de l'alcool amylique par l'acide sulfurique donne lieu aux mêmes phénomènes, seulement ils se compliquent de la formation d'une matière noire poisseuse qui reste dans la cornue. Il se dégage de l'acide sulfureux. Il se forme, en outre, une combinaison sulfurée que je n'ai pas encore pu isoler, mais qui, se mêlant aux carbures d'hydrogène, d'où l'on ne peut la séparer, diminue un peu leur richesse en carbone; aussi je n'en rapporte pas ici les analyses.

Quant à la densité des vapeurs de ces carbures, je l'ai déterminée en opérant avec le carbure extrait de l'alcool amylique par le chlorure de zinc.

Voici les nombres de trois expériences exécutées, la pre-

mière sur le liquide qui distillait entre 180 et 200 degrés, la deuxième avec le produit recueilli entre 230 et 250 degrés, la troisième avec le carbure distillé entre 240 et 280 degrés.

	I.	II.	III.
Excès de poids du ballon plein d'air sur le ballon vide.....	0gr,797	0gr,997	1gr,049
Capacité du ballon...........	348c.c.	292c.c.	343c.c.
Température de la vapeur.....	295°	285°	301°
Air restant avec la vapeur....	6c.c.	0c.c.	15c.c.
Température de l'air.........	21°	16°	19°,5
Pression................	760mm	764mm,3	761mm
Densité de la vapeur.........	5,8	7,3	7,7

On voit donc que la densité de la vapeur va croissant à mesure que la température d'ébullition s'élève et que le produit qui distille de 240 à 280 degrés a une densité de vapeur qui, sans atteindre le double de celle du liquide qui bout à 160 degrés, ce qui ne saurait être puisqu'il y a toujours un mélange de liquide moins volatil, s'en approche assez cependant pour laisser supposer l'existence d'un nouveau carbure d'hydrogène quatre fois plus condensé que le plus volatil des trois, et dont la formule serait dès lors

$$C^{40}H^{40}$$

pour 4 volumes.

Il faut ajouter que ce dernier produit a une odeur aromatique très-agréable qui contraste nettement avec l'odeur de choux pourris et d'essence de térébenthine altérée que présentent les deux premiers carbures, et qui en fait évidemment un corps bien distinct des deux autres.

Ainsi la molécule de carbure d'hydrogène se double d'abord, se quadruple ensuite, et le point d'ébullition, comme il était naturel de s'y attendre, s'élève graduellement. Sous l'influence de quelles causes ces phénomènes se produisent-ils? Je les ai observés sous celle des agents de déshydratation; mais il m'a semblé que la continuité de l'application de la chaleur était loin d'être indifférente. Peut-être le chlorure de zinc n'est-il là que pour produire du carbure naissant, et faut-il attribuer à la chaleur seule ces phénomènes de

condensation moléculaire dont la chimie inorganique nous offre tant d'exemples. La science a déjà enregistré dans ses annales l'existence d'un grand nombre de carbures d'hydrogène, à chacun desquels est assigné un point d'ébullition aussi précis que celui que je m'attendais à trouver à l'amylène. Sans entrer trop avant dans le domaine des suppositions, il est permis de soupçonner, ce me semble, que beaucoup d'entre eux, si l'on pouvait agir sur d'assez grandes proportions de produits, présenteraient des mélanges analogues à ceux que je viens de décrire, et que le mode de condensation moléculaire que je viens de signaler a probablement toute l'importance d'un phénomène général.

Maintenant, une question se présente : de ces hydrogènes carbonés à poids moléculaire simple, double, quadruple, quel est celui que nous assimilerons au gaz oléfiant? La réponse est facile : c'est le carbure le plus volatil qui par ses propriétés se présente plus naturellement comme l'analogue du gaz oléfiant. Il se produit dans les mêmes circonstances que lui, et notamment par une réaction nette que je dois signaler ici.

Le gaz oléfiant, on le sait, se développe ordinairement dans des cas où l'alcool ne paraît pas seulement éprouver un dédoublement moléculaire, mais une décomposition radicale; cependant MM. Dumas et Stas ont fait l'intéressante observation que ce gaz était aussi produit dans le traitement par la chaux potassée de l'éther chlorhydrique, qui se transforme ainsi en acide chlorhydrique et en hydrogène bicarboné. L'éther hydrochloramylique, soumis à la même influence, éprouve une décomposition analogue, et l'on obtient ainsi le carbure le plus volatil des trois, celui qui a la même densité de vapeur que l'hydrogène bicarboné lui-même.

Quelque répugnance que j'aie pour changer les dénominations déjà adoptées, et encombrer la langue de la science d'une synonymie fatigante, je me demande cependant s'il ne serait pas utile ici de réserver pour ce carbure le nom

d'*amylène*, en donnant les noms de *paramylène* et de *méta-amylène* aux carbures qui bouillent à 160 et à près de 300 degrés. Je crois que les chimistes trouveront, comme moi, qu'il y a convenance à adopter ces dénominations à l'avenir.

Si le carbure le plus volatil est l'analogue du gaz oléfiant, que sont les autres? les analogues évidemment de ces composés que l'on a cru provenir de l'hydrogène bicarboné lui-même, de ces huiles qui, connues sous le nom d'*huiles douces du vin*, et étudiées par un grand nombre de chimistes, et notamment par Hennel, Sérullas, par MM. Dumas, Regnault, Masson et Marchand, constituent néanmoins un des points de l'histoire de l'alcool encore les plus obscurs, mais que l'étude de l'alcool amylique pourrait bien contribuer à éclaircir.

Ce qui caractérise jusqu'à aujourd'hui quelques-uns des produits qui ont été désignés sous le nom générique d'huiles douces du vin, c'est l'exiguïté de leur production. Des deux huiles que M. Masson a obtenues dans ses essais d'éthérification par le chlorure de zinc, et auxquelles il avait attribué une composition non pas correspondante à celle de l'hydrogène carboné, mais complémentaire de celle-ci, la plus volatile, celle qu'il isolait par un lavage avec l'acide sulfurique, a été obtenue en quantités très-petites, quoique M. Masson opérât sur des quantités très-considérables d'alcool.

D'un autre côté, M. Marchand a décrit, sous le nom d'*éthérol*, une substance très-volatile, à odeur de choux aigris, qu'il a obtenue par la distillation du sulfovinate de chaux, mais 10 livres de ce sulfovinate ne lui en ont pas fourni assez pour lui permettre d'établir sa composition par l'analyse. Peut-on là, je le demande, voir autre chose que des produits accidentels provenant de quelque principe étranger à l'alcool employé.

Sans nier que l'hydrogène bicarboné ne soit lui-même susceptible d'éprouver ces condensations auxquelles l'amylène se prête si aisément, et qu'il ne puisse devenir ainsi

l'origine de quelques-uns de ces carbures d'hydrogène qui ont jeté tant de confusion dans cette partie de l'histoire de la science, je n'en suis pas moins disposé à penser cependant que c'est principalement à la présence de l'alcool amylique dans les alcools qu'il convient de l'attribuer.

Si l'on remarque d'ailleurs que l'huile fixe obtenue par M. Masson se dissout dans l'acide sulfurique qu'elle colore en rouge, comme le font du reste les produits peu volatils que j'obtiens avec l'alcool amylique et le chlorure de zinc; si l'on ajoute cette observation que l'éthérol de M. Marchand possède, à peu de chose près, la température d'ébullition et l'odeur particulière que j'assigne à l'amylène, on sera, ce me semble, disposé à partager cette opinion.

Ce qui tend à la confirmer, c'est que M. Masson, ayant essayé de reproduire ses huiles douces en utilisant l'alcool qui avait été une première fois traité par le chlorure de zinc, n'est plus parvenu à obtenir ses premiers résultats avec cette matière première ainsi purifiée.

A priori, la présence de l'alcool amylique dans tous les alcools ordinaires ne saurait être douteuse, quand on réfléchit que c'est un produit constant de la fermentation des liqueurs sucrées. On sait d'ailleurs que beaucoup d'alcools bon goût du commerce donnent lieu à un trouble laiteux quand on les distille et qu'on étend d'eau la portion légèrement alcoolique qui forme le résidu de cette distillation, phénomène qui serait probablement plus prononcé si l'on opérait mieux le départ des vapeurs alcooliques comme permettrait de le faire l'emploi des appareils si perfectionnés que l'on utilise en grand.

La présence de l'alcool amylique dans l'alcool ordinaire, surtout aux doses faibles auxquelles on l'y rencontre ordinairement, n'exerce, du reste, que peu d'influence sur sa saveur, et ce n'est pas à cette cause qu'il faut attribuer la dépréciation que détermine le mauvais goût de ce liquide. La véritable cause de cette dépréciation, c'est l'éther œnan-

thique, dont une faible porportion peut communiquer à une quantité considérable d'alcool bon goût la saveur de l'eau-de-vie de marc la plus prononcée.

Malgré sa saveur âcre et son odeur peu agréable, l'éther œnanthique est employé cependant, dans quelques circonstances, pour communiquer une espèce de bouquet à quelques eaux-de-vie d'une saveur plus désagréable encore que celle de l'eau-de-vie de marc. On commence même à en demander en Allemagne pour l'appliquer à cet usage, de telle sorte que le même corps, employé là comme aromate pour masquer l'origine des eaux-de-vie de grain, infecte ici les alcools bon goût.

Malgré cette dénomination d'éther œnanthique, on aurait tort de supposer, en effet, que cet éther est la cause de la saveur particulière qui donne aux vins leur bouquet, et aux eaux-de-vie de certains crûs les qualités qui les font rechercher. J'ai eu entre les mains une huile particulière, extraite de l'eau-de-vie de Cognac, et susceptible de communiquer la saveur qui caractérise ce produit à de grandes quantités d'alcools. J'aurais bien désiré analyser cette matière, qui n'était pas l'éther œnanthique, mais le distillateur qui en faisait usage pour améliorer quelques produits n'a jamais voulu s'en dessaisir.

Maintenant, sans entrer au fond même de l'arrangement moléculaire, et quelque opinion que l'on se fasse sur la constitution réelle d'un alcool, n'est-ce pas une chose remarquable que de voir des corps, aussi différents en apparence que l'alcool du vin et l'alcool amylique, donner lieu à des phénomènes aussi semblables, je dirai presque aussi identiques? Que de choses ne peut-on pas dire, que de faits ne peut-on pas énoncer, en disant d'un corps donné: c'est un alcool? Si déjà l'étude de l'alcool méthylique et de l'alcool cétique n'avait mis cette vérité dans tout son jour, celle de l'alcool amylique serait là pour la démontrer.

Il est impossible d'ailleurs de voir l'étude approfondie d'un corps de ce genre, rattacher à un lien commun des choses qui paraissaient si étrangères, expliquer des phénomènes au premier aspect si diversifiés, sans espérer de voir bientôt arriver l'époque où la chimie organique, qui semble chaque jour se compliquer par les faits, se simplifiera en réalité, par les rapprochements et les principes, pourvu toutefois que l'expérience les précède ou les suive de près.

Je résumerai en peu de mots les faits les plus saillants contenus dans ce Mémoire.

L'huile d'eau-de-vie de marc est une matière complexe ; elle contient à la fois de l'éther œnanthique et de l'alcool amylique. Cet alcool paraît être un produit constant de la fermentation alcoolique; il existe dans tous les alcools du commerce, en proportions plus ou moins grandes. Certains produits connus sous la dénomination d'*huiles douces du vin* paraissent lui devoir leur origine. Les produits de son oxydation expliquent le goût de quelques eaux-de-vie, l'odeur toute spéciale des vinasses qui se putréfient, et la saveur de certains fromages dans un état de fermentation très-avancée. L'hydrogène carboné que renferme cet alcool peut éprouver, par l'influence de la chaleur avec le concours des agents de déshydratation, des condensations successives qui lui font acquérir un poids atomique double et quadruple. L'action de la solution alcoolique de potasse sur un éther chlorhydrique offre un moyen rationnel pour obtenir l'éther simple d'un alcool donné.

Cet alcool amylique donne naissance à des composés nombreux ; la série des corps qu'il peut fournir devient presque aussi complète que celle des composés de l'alcool proprement dit, grâce à la connaissance des quatorze composés nouveaux dont il est question dans ce premier Mémoire, et dont je joins ici le tableau.

Nouveaux composés de la série amylique qui sont décrits dans ce Mémoire.

	Formules.	Volumes de vapeur.
Éther amylique..............	$C^{10}H^{11}O$,	2 volumes.
Éther sulfhydramylique.......	$C^{10}H^{11}S$,	2 volumes.
Mercaptan amylique..........	$C^{10}H^{12}S^{2}$,	4 volumes.
Éther cyanhydramylique......	$C^{10}H^{11}Cy$,	4 volumes.
Xanthamylate de potasse	$2CS^{2}+C^{10}H^{11}O, KO$.	
Oxalamylate de chaux	$2C^{2}O^{3}+C^{10}H^{11}O,CaO+2HO$.	
Oxalamylate d'argent.........	$2C^{2}O^{3}+C^{10}H^{11}O, AgO$.	
Tartramylate d'argent........	$C^{8}H^{4}O^{10}+C^{10}H^{11}O,AgO$.	
Éther oxalamylique	$C^{2}O^{3}+C^{10}H^{11}O$,	2 volumes.
Oxamylane (oxamate d'amyle).	$C^{4}O^{5}Az^{2}H^{2}+C^{10}H^{11}O$.	
Éther valéramylique...	$C^{10}H^{9}O^{3}+C^{10}H^{11}O$,	4 volumes.
Éther azoti-amylique.........	$AzO^{3}+C^{10}H^{11}O$.	4 volumes.
Amylène....................	$C^{10}H^{10}$,	4 volumes.
Métamylène....	$C^{40}H^{40}$,	4 volumes.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'IODE;

PAR M. E. MILLON.

L'oxydation de l'iode par l'acide nitrique a donné lieu à des recherches très-nombreuses qui offrent trop peu d'intérêt pour que j'essaye de les analyser. Ces recherches avaient surtout pour objet de conduire à une préparation expéditive de l'acide iodique. Avant de donner la préférence à une méthode de préparation toute différente (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX), j'ai dû examiner avec soin l'action oxydante de l'acide nitrique sur l'iode. L'état de pureté dans lequel j'employai l'acide nitrique, et la détermination exacte de son état d'hydratation, m'ont permis, en abandonnant ce réactif comme moyen de préparer l'acide iodique, de saisir assez nettement toutes les phases de son action, et d'y découvrir quelques faits nouveaux, entre autres l'existence d'une combinaison nouvelle d'iode et d'oxygène qui se représente par IO^{4}. L'existence de cette dernière combinaison, que j'appellerai *hypoiodique*, donne une extension intéressante à l'histoire de l'iode; elle

est, en outre, devenue pour moi un guide très-précieux dans l'étude de produits tout nouveaux qui se rattachent tant à l'acide iodique qu'à l'acide hypoiodique, et dont la constitution singulière apporte des faits importants pour l'appréciation des tendances les plus générales de l'affinité chimique.

Je me borne à exposer ici l'action de l'acide nitrique sur l'iode; les combinaisons que je viens de signaler seront étudiées dans un autre travail annexé à celui-ci.

L'action de l'acide nitrique snr l'iode varie avec l'hydratation de l'acide.

1°. L'acide nitrique qui renferme 4 équivalents d'eau, ainsi que celui qui est plus hydraté, n'oxydent pas l'iode. L'iode s'y dissout par la chaleur, produit une coloration violette, et se dépose par le refroidissement sans former de l'acide iodique. Ce refus d'oxydation s'explique par un phénomène intéressant que présente l'acide nitrique ainsi hydraté au contact de l'acide iodique lui-même. L'acide iodique s'y dissout sans aucune réaction apparente; mais si l'on fait passer quelques bulles de deutoxyde d'azote dans cette dissolution, l'acide nitreux qui se forme réduit bientôt l'acide iodique, et sépare de l'iode. L'iode ne pourrait s'oxyder aux dépens de l'acide nitrique affaibli qu'en produisant un composé nitreux; mais ce dernier réduisant l'acide iodique, l'iode se trouve, au sein de l'acide nitrique affaibli, entre deux forces contraires, et sans doute égales, qui amènent l'inertie.

2°. Lorsque l'acide nitrique contient de 2 à 3 équivalents d'eau, il oxyde l'iode à l'aide de la chaleur. Les produits nitreux qui prennent alors naissance n'attaquent plus l'acide iodique, et celui-ci se forme tant que la concentration de l'acide est suffisante. L'acide iodique cristallise, par le repos des liqueurs, en petits mamelons blancs qui retiennent toujours $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, quelles que soient la quantité et la concentration de l'acide nitrique. C'est la

modification de l'acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, insoluble dans l'alcool, $3IO^5 + HO$. L'acide iodique ainsi obtenu est exempt de toute combinaison avec l'acide nitrique.

La concentration de l'acide nitrique nécessaire à l'oxydation de l'iode explique très-bien pourquoi Sérullas réussissait à oxyder l'iode en faisant un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide hyponitrique. Ce dernier, se mêlant à un acide nitrique hydraté, y introduisait, en réalité, de l'acide nitrique anhydre, et diminuait le degré d'hydratation :

$$(AzO^5, 6HO) + 2AzO^4 = 2(AzO^5, 3HO) + AzO^3.$$

3°. Si l'acide nitrique reçoit une proportion plus considérable d'acide hyponitrique, l'iode se dissout dans le mélange en produisant une liqueur d'un brun très-foncé d'où se déposent plus tard des cristaux d'acide iodique. Cette circonstance n'offre pas d'autre intérêt.

4°. Mais, lorsque l'acide nitrique contient moins de 2 équivalents d'eau et n'est pas trop nitreux, l'oxydation s'opère à froid et suit des phases particulières.

Pour obtenir cette dernière réaction, il convient encore d'observer certaines conditions tant du côté de l'acide que du côté de l'iode.

L'acide nitrique doit être séparé avec soin, par la distillation, de l'acide sulfurique qui s'y trouve souvent contenu. Quant à l'iode, il peut servir, au besoin, tel qu'il se présente dans le commerce, et il suffit de le pulvériser très-finement; mais il est préférable d'employer l'iode obtenu par précipitation, en mélangeant deux solutions, l'une de chlorure d'iode, l'autre de potassium. L'iode doit être ensuite lavé avec soin, et séché à la température ordinaire.

Lorsque l'iode et l'acide nitrique ont été préparés avec les précautions convenables, on introduit 10 ou 15 grammes d'iode dans un mortier de verre, puis on y verse de 120 à 150 grammes d'acide nitrique à 1 ou 2 équivalents d'eau. A l'aide du pilon, on renouvelle les surfaces de con-

tact entre le métalloïde et l'acide. Au bout de quelques instants l'iode disparaît et se convertit en une poudre jaune volumineuse. On agite quelque temps, et si tout l'iode n'a pas été sensiblement attaqué, on laisse reposer l'acide un moment, puis on le décante. On ajoute alors une nouvelle quantité d'acide égale à la première, on laisse déposer encore, et l'acide qui surnage est toujours décanté.

La poudre jaune, ainsi obtenue, consiste en une combinaison d'acide nitrique, d'iode et d'oxygène, où les proportions relatives de ces deux derniers corps ne sont pas celles de l'acide iodique. Cette poudre se détruit avec une facilité extrême; ainsi, en présence de l'eau, elle donne subitement naissance aux acides iodique et nitrique avec dépôt d'iode. L'action de la chaleur produit le même résultat; et si le contact de l'acide nitrique concentré est prolongé pendant quelques heures, le composé nouveau est remplacé par de l'acide iodique. Cette poudre jaune n'a pu être séparée par aucun moyen, mais on parvient à en dégager un autre composé jaune très-stable, qui a pour formule

$$IO^4.$$

Cette nouvelle combinaison d'iode et d'oxygène ne peut être obtenue qu'en observant plusieurs précautions très-minutieuses qui vont être décrites.

Lorsque la combinaison primitive a été séparée de l'acide nitrique excédant, on la fait tomber dans un entonnoir dont le bec, fermé par de l'amiante, permet à l'acide nitrique qui humecte le produit, de s'égoutter. Au bout de quinze minutes environ, on enlève le produit et on le porte sur une brique sèche qui reste exposée à l'air libre tant qu'elle répand des vapeurs fumantes d'acide nitrique. Lorsque les vapeurs ne se produisent plus, la brique supportant le produit est placée au-dessus de la chaux hydratée, et recouverte d'une cloche jusqu'à ce que son aspect ne change plus. Au bout de deux ou trois jours, la poudre jaune, qui

L'acide hypoiodique a l'aspect d'une poudre amorphe, d'un jaune plus ou moins vif. Celui qui a été préparé par l'acide nitrique est d'un beau jaune de soufre; celui qui provient de la destruction des combinaisons sulfuriques, et qu'on ne peut débarrasser d'un centième d'acide sulfurique interposé, est d'un jaune plus terne légèrement ocreux.

La lumière la plus vive ne l'altère qu'avec une lenteur extrême.

Il se conserve dans un air sec ou humide. Il n'est nullement hygrométrique.

La chaleur le détruit de + 170 à 180 degrés. Il se convertit alors en iode et en acide iodique, sans passer par aucune combinaison intermédiaire.

L'eau froide ne le dissout pas, ne l'altère pas; l'eau bouillante le décompose assez rapidement en iode et en acide iodique.

L'alcool ne le dissout pas, et n'agit pas non plus sur ses éléments.

L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid, et lui fait subir à chaud la même transformation que l'eau.

L'acide sulfurique froid ne le dissout pas, et ne paraît pas se combiner avec lui; mais, à chaud, il se dissout en proportions très-notables, et laisse déposer, par le refroidissement, la combinaison sulfurique qui a été indiquée plus haut:

$$IO^4 + 2SO^3, HO.$$

L'acide chlorhydrique le transforme promptement en chlorure d'iode, et laisse dégager du chlore, s'il est à l'état de solution concentrée.

Les alcalis dissous dans l'eau détruisent très-promptement l'acide hypoiodique en donnant naissance à des iodates, et aux produits indéterminés qui résultent du contact de l'iode et des alcalis; mais si la soude ou la potasse ont été dissoutes dans de l'alcool à 35 degrés B, les phénomènes se passent différemment. Dès que l'acide hypoiodique a le contact de cette dissolution alcoolique des alcalis, il change de 'ᵒur et devient d'un rouge brique très-prononcé; il se

fait ainsi une combinaison éphémère qui se détruit au contact même de l'alcool, et qu'on ne peut préserver d'une destruction complète qu'en la séparant au plus vite de l'alcool, et en la séchant au-dessus de l'acide sulfurique. On comprend très-bien que de pareilles conditions d'existence ne se prêtent pas à une composition bien définie, ni par conséquent à une analyse exacte; aussi n'ai-je pas insisté, après avoir obtenu quelques résultats qui ne concordaient point.

La destruction de ces hypoiodates alcalins, au contact de l'eau, est digne de remarque. Elle est très-rapide et s'accompagne d'une production d'iodate alcalin et d'iode; mais, en même temps, le composé rouge brique régénère une poudre jaune dont l'aspect rappelle l'acide hypoiodique. Le produit offre pourtant une composition différente : l'analyse y indique les proportions constituantes d'oxygène et d'iode qui appartiennent à l'acide sous-hypoiodique. C'est même par ce moyen seul qu'on peut obtenir ce dernier composé dans son plus grand état de pureté. En le faisant passer deux fois par le contact des alcalis, on parvient à lui enlever le centième d'acide sulfurique que les lavages et les macérations dans l'eau et dans l'alcool y laissent interposé.

Voici maintenant les résultats analytiques fournis par des produits obtenus dans les différentes circonstances qui ont été indiquées. Le procédé d'analyse employé est celui qui a servi déjà dans l'étude de l'acide hypoiodique préparé à l'aide de l'acide nitrique.

Acide hypoiodique.

Acide obtenu en décomposant $IO^4 + 2SO^3HO$ par l'air humide et en traitant les produits de destruction par l'eau et l'alcool (1 centième d'acide sulfurique reste interposé) :

Poids de la substance.	Perte de l'oxygène.	En centièmes.
0,819	0,164	20,20
	Calcul....	20,20

Acide obtenu en chauffant durant cinq heures, de + 130 à + 150 degrés, l'acide sous-hypoiodique; en lavant ensuite par l'eau et l'alcool (tous ces traitements n'enlèvent point l'acide sulfurique interposé) :

	Poids de la substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
Première analyse...	0,960	0,190	19,77
Seconde analyse...	1,271	0,254	19,98
		Calcul....	20,20

A. *Acide sous-hypoiodique.*

A. Acide obtenu en décomposant $I^8O^{19}+IOSO^3,HO$ par l'air humide, puis par l'eau et l'alcool : le produit a été deux jours en macération dans l'eau; il a été ensuite lavé par l'eau et l'alcool (1 centième d'acide sulfurique reste interposé) :

	Poids de la substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
Première analyse.	1,326	0,254	19,15
Seconde analyse..	1,151	0,222	19,25
		Calcul....	19,37

B. Autre produit obtenu dans les mêmes circonstances que le précédent :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,806	0,167	19,02

Le produit B, analysé ci-dessus, a été traité par la soude dissoute dans l'alcool, puis décomposé par l'eau, lavé, séché (l'acide sulfurique n'est pas entièrement enlevé) :

Autre analyse.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,806	0,154	19,10

C. Acide obtenu en traitant IO^4 par la soude, et décomposant ensuite par l'eau :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,640	0,1235	19,02

L'acide sulfurique n'est pas entièrement enlevé.

D. Produit obtenu en traitant deux fois IO^4 par la soude en présence de l'alcool, et en décomposant par l'eau après chaque traitement alcalin (l'acide sulfurique est entièrement enlevé) :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,983	0,190	19,32

Les détails analytiques qui précèdent me dispensent d'insister longuement sur l'acide sous-hypoiodique. On voit qu'on passe avec une grande facilité de cet acide à l'acide hypoiodique, et qu'on peut de même retourner de celui-ci à l'acide sous-hypoiodique.

I^5O^{19}, si voisin par sa constitution de IO^4, y touche en outre par toutes ses propriétés.

Même permanence à la lumière, à l'air sec et humide. Modifications analogues par l'eau, l'alcool et les acides.

La couleur est pourtant d'un jaune un peu plus ocreux ; l'eau froide l'altère sensiblement, bien qu'avec une lenteur extrême ; enfin les alcalis en solution alcoolique lui communiquent une teinte violacée, assez différente de celle qui est offerte par l'acide hypoiodique dans les mêmes circonstances.

On a pu voir, dans les produits analysés, que les alcalis qui enlèvent de l'oxygène à IO^4 pour le convertir en $I^{15}O^{19}$ ne poussent pas la réduction plus loin. L'action réitérée de la soude sur un même produit n'a point fait varier les résultats analytiques, et il est difficile de répéter l'action des alcalis plus de deux fois sur un même produit, parce qu'on en détruit une grande quantité dans chaque opération. 20 grammes de produit primitif ne fournissent pas plus de 1 gramme de produit après un pareil traitement.

Il serait possible néanmoins que, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, on obtînt un composé moins oxygéné que les deux acides qui viennent d'être décrits, et qui se rapprocherait davantage de IO^3 ou même produirait ce composé ; mais, bien que je me sois préoccupé de

cette pensée de rapprochement, je n'ai rencontré aucun fait qui m'ait permis de l'établir.

En résumé, l'acide hypoiodique IO^4 crée, dans la série des composés oxygénés de l'iode, un terme qui correspond à l'acide hypochlorique ClO^4. Quant à l'acide sous-hypoiodique I^5O^{19}, il se range à côté des combinaisons oxygénées du chlore que j'ai déjà fait connaître dans un travail précédent, Cl^3O^{13}, Cl^3O^{17}. Ce composé m'a offert dans son étude des avantages auxquels j'ai attaché un grand prix ; on l'obtient pur par deux voies assez différentes ; on le manie et on le purifie sans difficulté, et la méthode analytique à l'aide de laquelle j'ai déterminé sa composition, est susceptible d'une grande exactitude. Son existence sera donc facilement reconnue par les chimistes qui voudront consulter l'expérience au lieu d'idées systématiques préconçues.

La formule, assez singulière en apparence qui représente cette dernière combinaison, disparaîtra si l'on veut lui faire, comme aux combinaisons du chlore, l'application du principe proposé par M. Regnault, pour l'interprétation de certains groupements organiques.

On a, en effet, en réduisant les combinaisons oxygénées de l'iode à un seul groupement qui peut se modifier par la substitution de 1 équivalent d'iode à 1 équivalent d'oxygène, et en combinant ensuite le groupement primitif au groupement ainsi modifié :

Acide périodique.......	IO^7;	groupement primitif.
Acide iodeux?..........	$IO^6,I=2IO^6$;	groupem. modifié par substitut.
Acide iodique.........	$2IO^6=IO^7+IO^5$;	
Acide hypoiodique.....	$4IO^4=IO^7+3IO^3$;	
Acide sous-hypoiodique	$I^5O^{19}=IO^7+4IO^3$.	

RECHERCHES SUR LES ACIDES MÉTALLIQUES;

PAR M. ED. FREMY.

Si certains acides métalliques peuvent, dans les combinaisons salines, se comporter comme des bases énergiques et neutraliser les acides les plus forts, tous les chimistes savent que quelques combinaisons de métaux avec l'oxygène, auxquelles on a donné le nom d'*acides métalliques*, s'unissent aux bases et produisent avec elles de véritables sels.

L'histoire des oxydes métalliques basiques forme certainement une des parties les plus avancées de la chimie minérale, tandis que celle des acides métalliques n'est pas, il faut le reconnaître, à la hauteur de la science.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de soumettre les acides métalliques à un examen général : c'est dans ce but que ces recherches ont été entreprises.

J'avais publié, dans plusieurs Mémoires qui ont été insérés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, les principaux résultats de mes recherches sur les acides métalliques, afin de prendre date; je fais connaître dans ce travail le détail de mes expériences.

Plusieurs métaux peuvent, comme je l'ai reconnu, former des acides métalliques qui ont échappé jusqu'à présent à l'attention des chimistes, et que certaines combinaisons de métaux avec l'oxygène, qui avaient été considérées jusqu'alors comme des oxydes indifférents, sont de véritables acides métalliques.

J'examinerai successivement toutes les combinaisons de métaux et d'oxygène qui peuvent jouer le rôle d'acides métalliques.

On sait que la baryte, la strontiane, la chaux, ne se comportent dans aucun cas comme des acides métalliques; leurs peroxydes peuvent, au contraire, s'unir aux bases. J'ai re-

connu, en effet, que le peroxyde de barium se combine avec certains oxydes, comme ceux de plomb, de fer, sous l'influence d'une température de 250 à 300 degrés; la combinaison de peroxyde de fer et de deutoxyde de barium est noire et insoluble dans l'eau. Mais j'ai rencontré dans la préparation de ces composés des difficultés que je n'ai pas encore surmontées, et qui ne me permettent pas de publier actuellement mes résultats.

ALUMINE.

L'alumine se combine, comme on le sait, facilement avec les alcalis; ces sels portent le nom d'*aluminates*.

La nature nous offre des combinaisons dans lesquelles l'alumine est unie à la chaux, à la magnésie ou à l'oxyde de plomb (rubis spinelle, ganhite, plomb gomme). Ainsi l'alumine peut jouer à la fois le rôle d'acide et le rôle de base.

Les sels d'alumine ont été examinés par un grand nombre de chimistes, mais on n'a fait jusqu'à présent qu'une étude incomplète des aluminates. J'ai voulu déterminer d'une manière précise la capacité de saturation de l'*acide aluminique*, en analysant un aluminate neutre cristallisé.

ALUMINATES.

Aluminate de potasse. — Ce sel peut se préparer, soit en faisant dissoudre dans de la potasse de l'alumine précipitée par le carbonate d'ammoniaque, ou fondre au creuset d'argent de l'alumine anhydre avec de la potasse en excès. Si on évapore, dans les deux cas, la dissolution sous le récipient d'une machine pneumatique, lorsque la liqueur est convenablement concentrée, elle ne tarde pas à laisser déposer des cristaux durs et brillants d'aluminate de potasse. Ce sel retient toujours une certaine quantité de dissolution alcaline : on peut le faire dissoudre et cristalliser une seconde fois.

Il est blanc, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'al-

cool; il a une saveur caustique, une réaction alcaline; une certaine quantité d'eau le décompose, précipite de l'alumine presque pure et retient en dissolution un aluminate très-alcalin.

On sait, depuis les précieux travaux de M. Chevreul sur l'action des dissolvants sur les sels, que lorsque l'acide qui entre dans un sel est insoluble et la base soluble, le sel est souvent décomposé par le dissolvant en sel acide qui se précipite, et en sel alcalin qui reste en dissolution : c'est une décomposition semblable que l'eau fait éprouver à l'aluminate de potasse. Après avoir desséché dans le vide l'aluminate de potasse, je l'ai soumis à l'analyse.

Cette analyse a été faite en dissolvant l'aluminate de potasse dans une petite quantité d'eau, en rendant la liqueur acide avec l'acide sulfurique, en précipitant l'alumine par du carbonate d'ammoniaque, évaporant ensuite la liqueur filtrée avec un excès d'acide sulfurique, et en pesant le sulfate de potasse dont je constatais la neutralité et l'entière solubilité dans l'eau.

Je citerai ici les résultats de cette analyse :

Aluminate de potasse..	0,640
Alumine.............	0,360
Potasse...............	0,240

Détermination de l'eau.

Aluminate hydraté..	0,174
Aluminate anhydre..	0,137
Eau	0,037

Composition en centièmes.

Alumine...	40,6
Potasse	37,5
Eau.......	21,2
	99,3

En représentant la composition de l'aluminate de potasse par la formule

$$Al^2O^3, KO + 3HO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Alumine...	40,9
Potasse....	37,5
Eau.......	21,6

On voit, d'après cette analyse, que ce sel qui doit être considéré comme neutre contient 1 équivalent d'alumine et 1 équivalent de potasse, et que dans les aluminates neutres, le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui de la base est comme 3 : 1.

Pour préparer un aluminate de potasse bien défini et présentant la composition que j'ai indiquée, on doit faire dissoudre le sel qu'on veut purifier par cristallisation dans peu d'eau, ou mieux dans une liqueur faiblement alcaline; car, sans cette précaution, le sel qui cristallise est en partie décomposé, retient toujours une certaine quantité d'aluminate acide, et lorsqu'on le soumet à l'analyse, il présente plus d'alumine que la théorie n'en indique. La chaleur, en déshydratant l'aluminate de potasse, paraît le décomposer en partie; car, lorsqu'on a chauffé l'aluminate de potasse et qu'on le reprend par l'eau, on reconnaît qu'une partie du sel est devenue insoluble. D'autres sels formés par les acides métalliques éprouvent, par la chaleur, une décomposition semblable. Je reviendrai, dans la suite de ce travail, sur cette question dont je ferai ressortir l'importance.

L'aluminate de soude se produit dans les mêmes circonstances que l'aluminate de potasse, mais cristallise plus difficilement.

Quant aux autres aluminates, ils sont tous insolubles, se forment par double décomposition et présentent peu d'intérêt.

FER.

Le protoxyde de fer est soluble dans l'ammoniaque et forme une combinaison qui n'a pas été examinée jusqu'à présent; mais cet oxyde ne se combine pas avec les alcalis fixes.

Lorsqu'on précipite une dissolution de fer au minimum par de la potasse concentrée, et qu'on fait bouillir la liqueur, elle dégage une quantité considérable d'hydrogène; le protoxyde de fer se transforme alors en oxyde noir. On sait, depuis les expériences de MM. Liebig et Wöhler, avec quelle facilité le protoxyde de fer décompose l'eau.

Le peroxyde de fer ne paraît pas se combiner avec les alcalis en proportion définie. Lorsqu'on précipite un sel de fer au maximum par un excès de potasse, l'hydrate de peroxyde de fer retient toujours une certaine quantité de potasse; la proportion d'alcali combiné est variable et ne se trouve jamais en rapport simple avec l'oxyde de fer.

Mais si les deux oxydes de fer ne se combinent pas directement avec les alcalis, j'ai reconnu qu'en suroxydant le sesquioxyde de fer, on pouvait le transformer en un nouveau corps qui présente toutes les propriétés d'un acide et que j'ai nommé *acide ferrique*.

Ainsi donc le fer peut, comme le manganèse, le chrome, l'étain et bien d'autres métaux, former d'abord des oxydes *énergiques*, et par une suroxydation donner naissance ensuite à un acide métallique.

ACIDE FERRIQUE.

Si l'acide ferrique et les ferrates ont échappé jusqu'à présent aux recherches des chimistes, c'est que ces composés sont d'une grande instabilité, et que les appareils dans lesquels ils pouvaient se former se trouvaient toujours attaqués ou détruits avant leur production.

L'analogie incontestable qui lie certaines combinaisons du manganèse à celles du fer m'avait fait penser qu'il devait exister un composé de fer et d'oxygène plus oxygéné que le sesquioxyde de fer et correspondant à l'acide manganique; pour obtenir l'acide ferrique, je me suis donc placé dans les circonstances où l'acide manganique

prend naissance, et j'ai obtenu immédiatement du ferrate de potasse, en calcinant au rouge, dans un creuset de platine, un mélange de nitre, de potasse et de sesquioxyde de fer.

Je communiquai le résultat de cette expérience à l'Académie des Sciences, il y a quelques mois, et les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet, depuis cette époque, ont eu pour objet de déterminer les diverses circonstances dans lesquelles les ferrates peuvent prendre naissance, d'examiner leurs propriétés et de trouver la composition de l'acide ferrique.

J'ai reconnu que l'on peut préparer des ferrates par la voie sèche et par la voie humide.

Je parlerai, en premier lieu, de la préparation des ferrates par voie sèche.

PRODUCTION DES FERRATES PAR VOIE SÈCHE.

Je crois devoir exposer avec détail les différents procédés que j'ai suivis pour obtenir des ferrates par voie sèche, car cette préparation présente quelques difficultés.

Premier procédé. — On peut d'abord préparer du ferrate de potasse en chauffant pendant longtemps dans un courant d'air, ou mieux d'oxygène, un mélange de potasse et d'oxyde de fer qui doit être placé dans une petite nacelle en fer ou en platine. Il faut employer, dans ce cas, un grand excès de potasse et donner à la fin de l'opération un coup de feu assez fort. J'ai toujours reconnu que la production du ferrate de potasse est accompagnée de celle du peroxyde de potassium; je me suis même assuré que c'est le peroxyde de potassium qui, en se décomposant en présence du sesquioxyde de fer, donne naissance au ferrate de potasse; ainsi, le procédé que je viens de décrire revient à calciner au rouge du peroxyde de potassium avec du sesquioxyde de fer.

Deuxième procédé. — Ce procédé consiste à préparer

du peroxyde de potassium en faisant passer de l'oxygène sur de la potasse fondue, et à chauffer ensuite au rouge, dans un creuset de fer, un mélange de peroxyde alcalin et de sesquioxyde de fer.

Troisième procédé. — On peut obtenir du ferrate de potasse avec facilité, en calcinant, dans un creuset de fer, un mélange de sesquioxyde de fer, de nitre et de potasse; l'opération pourrait être faite dans un creuset de platine, mais le creuset se trouverait alors infailliblement attaqué; il faut avoir soin dans cette expérience de porter le creuset à une température très-élevée. J'ai reconnu que, dans cette préparation, le ferrate de potasse se trouve toujours mélangé à du peroxyde de potassium.

Quatrième procédé. — Le procédé que je vais décrire maintenant donne le ferrate de potasse en grande quantité. Les procédés que j'ai fait connaître précédemment ne réussissent pas toujours, tandis qu'en suivant les précautions que je vais indiquer, on obtient constamment le ferrate de potasse par voie sèche.

Tous les chimistes savent que, lorsqu'on calcine dans un creuset un mélange de nitre et de fer, il se produit une déflagration très-vive, la matière est ordinairement jetée hors du creuset; et lorsque l'opération a été exécutée dans un creuset de Hesse, celui-ci se trouve attaqué par la potasse: l'on retrouve au fond du creuset un mélange d'oxyde de fer, de silicate de potasse et de fer, de potasse libre et souvent de peroxyde de potassium. Il ne se forme pas de ferrate de potasse, parce que d'abord le fer est toujours en excès, et que la potasse, devenue libre, se porte sur la silice du creuset pour donner naissance à du silicate de potasse. J'ai pensé cependant que la réaction du nitre sur le fer devait être favorable à la production du ferrate de potasse; car, au moment de la déflagration, le fer se trouve exposé sous l'influence d'une température très-élevée à l'action simultanée de la potasse et de l'oxygène à l'état naissant. Pour obtenir

potassium; il faut, pour le purifier, le faire dissoudre dans l'eau et le précipiter de nouveau par de la potasse concentrée.

Il serait impossible de jeter le ferrate de potasse sur un filtre, car d'abord la potasse en excès réagirait sur le papier, et de plus le ferrate de potasse serait décomposé sous l'influence de la matière organique.

Pour dessécher le ferrate de potasse, je le place sur de petits morceaux de porcelaine dégourdie; on sait que la porcelaine dans cet état est très-poreuse, elle absorbe l'eau en quelques secondes. Lorsque le sel est sec, il faut s'empresser de l'enfermer dans de petits tubes qu'on ferme à la lampe, car l'humidité de l'air pourrait le décomposer.

Lorsqu'on veut obtenir du ferrate de potasse pur, il est important de prendre les précautions que je vais indiquer: on doit précipiter d'abord le sesquioxyde de fer par de l'ammoniaque ou par de la potasse en excès, le laver et le mettre ensuite en suspension dans la potasse très-concentrée. On fait passer dans le mélange un courant de chlore qui ne doit pas être trop rapide; comme le chlore s'empare de la potasse et que le ferrate de potasse ne peut prendre naissance que dans une liqueur très-alcaline, il faut avoir la précaution d'ajouter de temps à autre, des fragments de potasse, pour remplacer celle qui se combine avec le chlore.

Le liquide s'échauffe fortement et dégage des quantités considérables d'oxygène; mais j'ai reconnu que la température élevée qui se produit dans ce cas ne décompose pas le ferrate de potasse qui est rendu fixe par la présence de l'excès d'alcali; il y aurait, du reste, un inconvénient à mettre dans la liqueur un trop grand excès de potasse, car j'ai vu plusieurs fois qu'une dissolution saturée d'alcali absorbe difficilement le chlore.

PRODUCTION DU FERRATE DE SOUDE ET DES FERRATES INSOLUBLES.

Après avoir formé le ferrate de potasse par les procédés que j'ai indiqués, j'ai essayé de produire le ferrate de soude par les mêmes moyens; j'ai reconnu d'abord qu'il était impossible d'obtenir le ferrate de soude en faisant réagir, dans un creuset de Hesse, du fer sur le nitrate de soude : ce nitrate paraît, dans ce cas, beaucoup plus fixe que le nitrate de potasse; car, dans la réaction du fer sur le nitrate de soude, ce dernier se décompose toujours lentement, et la soude, devenue libre, attaque le creuset.

J'ai formé, au contraire, le ferrate de soude avec facilité par voie humide, en faisant passer du chlore dans de la soude concentrée qui tenait en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer.

Les phénomènes qui accompagnent la production du ferrate de potasse se représentent dans la préparation du ferrate de soude; seulement le ferrate de soude ne se précipite pas, comme le ferrate de potasse, dans un excès d'alcali.

Le ferrate d'ammoniaque ne paraît pas exister, car les ferrates sont immédiatement décomposés sous l'influence de l'ammoniaque, dégagent de l'azote, et laissent précipiter le peroxyde de fer.

Les autres ferrates sont insolubles, on peut les préparer par double décomposition avec le ferrate de potasse et les dissolutions métalliques.

PROPRIÉTÉ DES FERRATES.

Ferrate de potasse. — Le ferrate de potasse, préparé par les procédés que j'ai décrits précédemment, se présente avec les propriétés suivantes : Quand il est précipité de sa dissolution par de la potasse en excès, il est noir; il est très-soluble dans l'eau et lui communique une belle teinte d'un rouge violacé.

La dissolution de ferrate de potasse se décompose spontanément, elle dégage de l'oxygène en laissant précipiter du peroxyde de fer, et la potasse devient libre. Cette réaction est instantanée lorsque la liqueur est portée à l'ébullition. Une dissolution de ferrate de potasse paraît se décomposer plus rapidement sous le récipient d'une machine pneumatique qu'à la pression ordinaire. La présence des corps divisés peut aussi hâter la décomposition du ferrate de potasse; c'est ainsi qu'une dissolution de ferrate de potasse se conserve pendant quelque temps sans donner des signes de décomposition; mais lorsqu'elle a laissé déposer de petites quantités de peroxyde de fer, sa décomposition devient très-rapide, on ne peut même l'arrêter qu'en décantant la liqueur. Les autres oxydes métalliques tels que l'oxyde d'argent, l'oxyde de manganèse, exercent la même influence : ces réactions rappellent quelques-unes des propriétés de l'eau oxygénée; mais elles ne se font pas avec la même intensité; car les oxydes métalliques n'abandonnent jamais leur oxygène. Les métaux, mis en présence du ferrate de potasse, se comportent comme les oxydes et activent sa décomposition. Les hypochlorites donnent de la stabilité au ferrate de potasse, car un mélange de ferrate de potasse et d'hypochlorite alcalin ne se détruit que très-lentement par l'ébullition, tandis que le ferrate de potasse pur se décompose instantanément à 100 degrés. Le chlore en excès décompose le ferrate de potasse; il en est de même de l'ammoniaque, qui dégage de l'azote et précipite du sesquioxyde de fer.

Tous les acides décomposent le ferrate de potasse; l'acide ferrique éliminé se détruit aussitôt en oxygène et en sesquioxyde de fer qui se dissout lorsque l'acide est en excès; la liqueur, dans ce cas, se décolore complétement. Les acides qui peuvent se suroxyder absorbent l'oxygène qui se trouve à l'état naissant.

La décoloration instantanée du ferrate de potasse, par

l'action des acides, est une propriété qui permet de distinguer immédiatement le ferrate de potasse du permanganate de potasse.

L'acide chlorhydrique décompose le ferrate de potasse, forme du chloride de fer et dégage du chlore.

Les matières organiques réagissent sur le ferrate de potasse et le décomposent; dans cette circonstance, les ferrates solubles se comportent comme les manganates et les permanganates.

Ferrate de soude. — Le ferrate de soude est soluble dans l'eau et donne une dissolution colorée en rouge, qui a beaucoup d'analogie avec celle du ferrate de potasse : il est impossible cependant de la précipiter par un excès de soude : du reste, le ferrate de soude ressemble en tous points au ferrate de potasse.

Les autres ferrates sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition : les dissolutions métalliques acides ne peuvent être employées dans la préparation des ferrates, car elles décomposent l'acide ferrique et dégagent de l'oxygène en précipitant du sesquioxyde de fer.

Les ferrates insolubles présentent peu d'intérêt. Je parlerai seulement ici du ferrate de baryte qui paraît plus fixe que les autres ferrates, et que j'ai étudié avec quelque soin.

Ferrate de baryte. — On prépare ce sel en précipitant le ferrate de potasse par du nitrate de baryte ou du chlorure de barium; il se forme un précipité d'un beau rouge pourpré, qui est le ferrate de baryte. Ce sel est insoluble dans l'eau et paraît beaucoup plus fixe que les ferrates solubles; on peut, en effet, le faire bouillir pendant quelque temps dans l'eau sans le décomposer. Les matières organiques exercent peu d'action sur lui ; lorsqu'on le lave sur un filtre, la matière organique du filtre ne le décompose pas. Les acides énergiques en dégagent l'oxygène et forment

des sels de baryte et de sesquioxyde de fer; mais, lorsqu'on traite le ferrate de baryte par l'acide acétique étendu, il se dissout en donnant une dissolution d'un beau rouge. On peut admettre ici que le ferrate de baryte est soluble dans l'acide acétique sans décomposition, ou que l'acide ferrique a été éliminé, et que c'est cet acide qui colore la liqueur en rouge; du reste, cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur, il se produit immédiatement de l'acétate de peroxyde de fer, et l'oxygène se dégage. Ainsi l'acide ferrique, combiné avec une base moins énergique que la potasse, pourrait être éliminé par un acide organique et resterait quelque temps sans se décomposer.

ANALYSE DE L'ACIDE FERRIQUE.

La décomposition que les ferrates éprouvent sous l'influence des acides, démontre que l'acide ferrique n'existe pas à l'état isolé; on ne peut donc déterminer sa composition que lorsqu'il est uni à une base. J'ai choisi dans ce but la combinaison de l'acide ferrique avec la potasse, qu'on prépare avec facilité par les procédés que j'ai indiqués précédemment.

Les belles expériences que M. Mitscherlich a faites sur les manganates m'ont été d'un grand secours dans l'analyse du ferrate de potasse.

Je pouvais avoir recours à différents procédés pour analyser le ferrate de potasse; je me suis arrêté au suivant, qui m'a paru d'une grande simplicité. Il repose sur la décomposition complète qu'éprouve une dissolution de ferrate de potasse qu'on expose à une température de 100 degrés.

La détermination du rapport entre l'oxygène qui se dégage et la quantité de sesquioxyde de fer qui se dépose, devait donner la composition de l'acide ferrique.

Je prépare le ferrate de potasse que je destine à l'analyse par le procédé que j'ai indiqué précédemment, qui con-

siste à faire passer du chlore dans de la potasse concentrée, qui tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer. Je n'arrête l'opération que lorsque je me suis assuré que le peroxyde de fer a été transformé entièrement en ferrate de potasse soluble dans l'eau; j'ajoute alors dans la liqueur assez de potasse pour précipiter le ferrate alcalin. La liqueur laisse déposer du ferrate de potasse, qui entraîne avec lui du chlorure de potassium; j'enlève le précipité avec une lame d'acier, et je le place sur la porcelaine dégourdie assez épaisse pour bien dessécher le ferrate de potasse. La présence du chlorure de potassium ne nuit pas dans l'analyse, car je me suis assuré que ce sel n'absorbe jamais d'oxygène pour se transformer en chlorate de potasse au moment de la décomposition du ferrate de potasse par la chaleur; mais il y aurait de l'inconvénient à laisser le ferrate de potasse que l'on veut analyser, humecté avec une dissolution d'hypochlorite alcalin. J'ai dit, en effet, précédemment que cette liqueur dégage, par l'ébullition, de fortes quantités d'oxygène; en soumettant donc à l'analyse du ferrate de potasse humide, on aurait infailliblement un excès d'oxygène.

J'introduis le ferrate de potasse bien desséché dans une petite cornue qui communique avec une cloche graduée placée sur le mercure, au moyen d'un tube qui monte jusqu'à la partie supérieure de la cloche. Cet appareil ressemble en tous points à celui que M. Gay-Lussac a proposé pour l'analyse des oxydes de manganèse du commerce.

Je mets dans la cornue quelques grammes d'eau, je bouche rapidement, je mesure la quantité d'air que j'ai laissée dans l'appareil, et tenant compte de la pression et de la température, je chauffe alors la cornue; quand la liqueur est arrivée à l'ébullition, elle se décompose en dégageant de l'oxygène et en laissant précipiter du peroxyde de fer; elle se trouve alors entièrement décolorée. Je laisse l'appareil revenir à la température observée avant l'expérience; il est évident que l'augmentation de volume du gaz contenu dans

la cloche indique la quantité d'oxygène qui provient de la décomposition du ferrate de potasse.

Pour déterminer ensuite le peroxyde de fer, je ne pèse pas immédiatement le peroxyde de fer précipité par l'ébullition, car j'ai reconnu qu'il est toujours combiné à de la potasse qui augmenterait son poids ; je le fais redissoudre dans un acide, je le précipite ensuite, et je le dose par les procédés connus.

Les analyses m'ont donné les résultats suivants :

Première analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$....	0,0366
Peroxyde de fer................	0,110.

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3.

Deuxième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$....	0,019
Peroxyde de fer...............	0,065

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,4.

Troisième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$...	0,0287
Peroxyde de fer................	0,0900

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,1.

Quatrième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$..	0,0137
Peroxyde de fer................	0,048

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,5.

Cinquième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$...	0,305
Peroxyde de fer................	0,098

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,2.

Sixième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$....	0,014
Peroxyde de fer................	0,048

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,4.

Septième analyse.

Oxygène à 0 degré et à $0^m,76$....	0,024
Peroxyde de fer................	0,078

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 3,2.

En supposant que l'acide ferrique a pour formule

$$Fe\,O^3,$$

et que par la chaleur il se décompose en oxygène et en peroxyde de fer, la théorie démontre que l'oxygène dégagé est au peroxyde de fer comme 1 : 3,2.

On voit que les analyses que j'ai citées s'accordent sensiblement avec la composition de l'acide ferrique représentée par la formule

$$Fe\,O^3$$ [*].

Ainsi, ces analyses démontrent que le troisième degré de combinaison du fer avec l'oxygène est un acide qui correspond pour sa composition aux acides manganique, chromique, sulfurique, etc.

La grande instabilité des ferrates et les difficultés qui rendent cette préparation si difficile, m'ont empêché d'obtenir des sels assez purs pour déterminer la capacité de saturation de l'acide ferrique.

J'ai cependant préparé, dans ce but, du ferrate de baryte en précipitant un sel de baryte par du ferrate de potasse aussi neutre que possible.

J'ai obtenu du ferrate de baryte d'une belle couleur rouge, mais qui retenait toujours de la baryte et du carbonate de baryte en excès. En se reportant, en effet, aux propriétés du ferrate de potasse, on voit que ce sel ne peut exister que dans une liqueur très-alcaline, et que, par conséquent, lors de la précipitation par un excès de potasse, il doit toujours retenir un excès d'alcali. J'ai fait cependant de nombreuses analyses du ferrate de baryte, en tenant

---

[*] M. Henri Rose vient de lire à l'Académie de Berlin un Mémoire sur la composition de l'acide ferrique. Cet habile chimiste a suivi, pour analyser l'acide ferrique, un procédé qui diffère de celui que je viens d'indiquer, et il est arrivé aux mêmes résultats que moi. M. Henri Rose a bien voulu déclarer que ses expériences venaient confirmer celles que j'avais faites ; dans une analyse aussi délicate que celle de l'acide ferrique, je suis heureux d'avoir à citer ici le contrôle de H. Henri Rose.

Si l'on mélange, dans un flacon, une solution d'amygdaline et une solution de synaptase ; si l'on ajoute, lorsque l'odeur est bien développée, de l'oxyde d'argent humide ; si l'on ferme le flacon et si l'on agite le mélange pendant un certain temps, on trouve que la liqueur qui avait une réaction acide est devenue alcaline. Si l'on place cette liqueur dessous la cloche d'une machine pneumatique, si l'on fait le vide et si l'on s'arrange de manière à faire passer le gaz à travers de l'eau contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique, on trouve que la liqueur n'est plus alcaline, et que l'eau contient du chlorure d'ammonium. Cette expérience s'accorde avec l'explication de cette réaction exposée dans les *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome VI. Si l'on admet, en employant un seul équivalent d'amygdaline, que l'oxyde d'argent empêche l'acide formique de réagir sur l'ammoniaque pour former l'acide cyanhydrique correspondant à l'équivalent d'amygdaline, ce qui serait difficile, car il se forme du cyanure d'argent, toujours est-il que cette expérience est en rapport avec votre explication, car elle prouve que, dans cette réaction, il se forme une certaine quantité d'ammoniaque.

---

queur ne tienne plus en suspension de peroxyde de fer; on l'introduit alors dans l'appareil que j'ai décrit en parlant de l'analyse du ferrate de potasse. Cette analyse présente de grandes difficultés; j'ai dit, en effet, que le ferrate de potasse se décompose à la température ordinaire; or, pendant les décantations, on comprend qu'une partie du ferrate doit toujours se décomposer en peroxyde de fer qui se précipite, et en oxygène qui devient libre. Mais, lorsque la température est basse, l'oxygène ne se dégage pas en totalité, il se combine avec l'eau et produit de petites quantités d'eau oxygénée qui, en se décomposant par la chaleur, augmente la proportion d'oxygène. Ainsi, dans cette expérience on se trouve placé entre deux difficultés qu'il faut savoir éviter : si la liqueur n'est pas claire, on obtient un excès de peroxyde de fer, et si on attend trop longtemps, on forme de l'eau oxygénée qui fait doser l'oxygène trop haut. J'ai toujours eu le soin, pour faire mes analyses, d'opérer sur une grande quantité de ferrate de potasse, de décanter rapidement et de ne prendre que la partie supérieure du liquide qui se trouve toujours claire.

Je citerai ici le résultat de mes analyses :

Première analyse.

Oxygène à o degré et à o^{m},76...	o,o3o7
Peroxyde de fer...............	o,151

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 4,9.

Deuxième analyse.

Oxygène à o degré et à o^{m},76...	o,o33
Peroxyde de fer...............	o,156

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 4,2.

Troisième analyse.

Oxygène à o degré et à o^{m},76...	o,o31
Peroxyde de fer...............	o,147

L'oxygène est au peroxyde de fer comme 1 : 4,7.

Quatrième analyse.

Oxygène à o degré et à o^{m},76...	o,o43
Oxygène de fer...............	o,188

L'oxygène est à l'oxyde de fer comme 1 : 4,4.

On voit, d'après ces analyses, que pour la même quantité de peroxyde de fer, la proportion d'oxygène est beaucoup moins forte que dans les analyses du ferrate de potasse. Je n'ai cité ici que quatre analyses, mais j'en ai fait un très-grand nombre, qui toutes m'ont donné le même résultat. J'avais donc lieu de penser que le composé qu'on obtient en faisant réagir du nitre sur du fer n'est pas du ferrate de potasse, mais une combinaison de la potasse avec un acide du fer moins oxygéné que l'acide ferrique.

Mais en multipliant mes analyses, j'ai reconnu qu'il était impossible d'obtenir dans des expériences différentes des résultats semblables; les différences ne pouvaient pas tenir cependant au mode d'analyse; car avant d'employer l'appareil que j'ai décrit pour analyser les ferrates, j'avais analysé par le même moyen des permanganates et j'avais obtenu très-exactement les nombres de M. Mitscherlich.

Pour contrôler encore le procédé d'analyse, j'ai décomposé le ferrate de potasse par l'acide sulfureux qui se transforme, sous l'influence de ce sel, en acide sulfurique; j'opère de la manière suivante :

Je fais dissoudre du chlorure de barium dans de l'acide sulfureux; j'ajoute dans la liqueur un excès d'acide chlorhydrique, je filtre dans une atmosphère d'acide carbonique, je verse alors le ferrate de potasse dans une dissolution d'acide sulfureux, qui contient du chlorure de barium: il se forme immédiatement du sulfate de baryte, et le sel de fer est réduit au minimum. Je fais alors bouillir la liqueur dans une atmosphère d'acide carbonique, l'acide sulfureux se dégage; j'enlève le sulfate de baryte, je fais passer le fer au maximum et je dose l'oxyde de fer par les procédés connus. On voit que ce mode d'analyse repose entièrement sur le procédé qui est suivi à l'école des Mines dans les essais des oxydes de manganèse. En analysant par ce moyen du ferrate de potasse que j'avais analysé par le premier procédé, j'ai obtenu des résultats identiques.

Comme ces expériences démontraient que la cause d'erreur ne pouvait pas venir du mode d'analyse, j'ai dû la rechercher dans la nature même des produits que j'examinais. J'ai vu, en effet, que le ferrate de potasse préparé par voie sèche contenait une quantité souvent assez considérable de nitrite de potasse qui avait échappé à l'action de la chaleur, et c'est ce sel qui, en se transformant en nitrate au moment de la décomposition du ferrate de potasse par la chaleur, absorbe une portion d'oxygène. Dans mes analyses, le ferrate de potasse obtenu par la voie sèche se rapprochait d'autant plus, par sa composition, du ferrate de potasse préparé par voie humide, qu'il contenait moins de nitrite.

Ainsi le ferrate de potasse obtenu par voie sèche, en faisant réagir du nitre sur du fer, est le même que celui qui est produit par voie humide.

L'existence du bisulfure de fer et l'analogie qui existe entre le fer et le manganèse devaient me faire rechercher un oxyde de fer correspondant au peroxyde de manganèse et ayant pour formule

$$FeO^2.$$

J'ai, dans ce but, examiné d'abord l'oxyde qui provient de la décomposition lente du ferrate de potasse; j'ai reconnu que l'oxyde qui se précipite est toujours du sesquioxyde de fer. J'ai soumis ensuite le peroxyde de fer à différents agents d'oxydation, mais jusqu'à présent mes essais ont été infructueux.

La nouvelle combinaison du fer avec l'oxygène, que j'ai nommée *acide ferrique* et qui a pour formule

$$Fe\,O^3,$$

semble indiquer que le chlore, le brome, le cyanogène, le soufre, etc., peuvent se combiner avec le fer dans les mêmes rapports, et produire des composés qui correspondent à l'acide ferrique. Ces recherches, que j'entreprendrai si je ne suis pas devancé par d'autres chimistes, présenteront, je crois, un grand intérêt : je dois même annoncer ici que M. Chevreul m'a engagé à rechercher le cyanure de fer correspondant à

chaleur développée; il restait donc à examiner si rien de pareil n'a lieu pour les solides.

L'étude de la ténacité, de la limite d'élasticité et de l'allongement maximum se rattache naturellement à ce sujet.

II. — Les métaux simples, qui feront l'objet de ce Mémoire, ont déjà été examinés par beaucoup d'observateurs. Il serait trop long de rappeler ici les nombres qu'ils ont trouvés et les lacunes qui restent à remplir. On les trouve, en outre, complétement consignés dans la *Mécanique industrielle* de M. Poncelet.

Mais la plupart de ces recherches ont été entreprises dans un but pratique. On s'est donc principalement occupé des métaux qui entrent dans les constructions, sans pouvoir avoir égard à la pureté des substances, à leur densité et aux modifications que le traitement mécanique ou l'action de la chaleur leur avait fait subir ou pouvait leur faire subir encore. C'est à la différence de ces circonstances qu'on doit probablement attribuer la différence des résultats et le manque de toute loi générale.

La plus grande difficulté dans ce genre de recherches consiste dans la non-homogénéité des substances; en effet, pour déterminer les rapports de l'élasticité et de la vitesse du son dans différents corps, il faudrait les avoir dans un état comparable, c'est-à-dire ou à l'état d'homogénéité parfaite, tel qu'on le suppose dans les calculs, ou du moins au même degré d'homogénéité; mais c'est ce qu'on ne peut pas effectuer. Il faut donc placer d'abord un même corps sous les circonstances les plus différentes possible pour déterminer l'influence de ces circonstances, la nature chimique et l'homogénéité du corps restant les mêmes; puis on pourra essayer d'appliquer les lois ainsi trouvées à des corps de natures diverses, en négligeant les différences d'homogénéité à ce premier degré d'approximation.

J'ai opéré sur des métaux chimiquement purs; quant à ceux qu'il m'a été impossible d'avoir parfaitement purs, je

citerai leur composition telle que l'analyse me l'a fournie.

La densité a été d'abord prise sur le métal fondu ou coulé en verge, quand cela se pouvait. Puis le métal fut fortement écroui et tiré à la filière, et enfin recuit. Dans chacun de ces états j'ai déterminé d'abord la densité, puis le coefficient d'élasticité et la vitesse du son par trois méthodes différentes, la limite d'élasticité, les allongements permanents et élastiques sous des charges toujours croissantes, enfin la résistance à la rupture. Les mêmes déterminations furent répétées aux températures de 100, de 200 et de — 15 degrés, à cela près que les coefficients d'élasticité n'ont pu être déterminés qu'à l'aide d'une méthode seulement, et que la densité fut calculée d'après leur dilatation connue.

Voici maintenant les points que j'ai cherché à éclaircir par ces recherches :

1°. Le coefficient d'élasticité et la vitesse du son, la limite d'élasticité et l'allongement maximum, n'ont pas encore été déterminés sur tous les métaux.

Les coefficients d'élasticité du fer et de l'acier ont été étudiés avec soin par Coulomb (1), Tredgold (2), Lagerhjelm (3), Barlow (4), Young (5), Rennie (6), Duleau (7), Navier (8), Gerstner (9), Leslie (10), Seguin (11), Martin (12), Ar-

---

(1) *Mémoires de l'Académie*, 1784, page 266.

(2) *Philos. Transact.*, 1824, tome II, page 354.

(3) *Expériences sur la densité, homogénéité, élasticité, malléabilité et ténacité du fer forgé et laminé*, traduit en allemand par Pfaff. Nuremberg, 1829.

(4) *Essai sur la force du fer, avec un appendice sur la force d'autres substances*. Londres, 1817.

(5) *Leçons de philosophie naturelle*, tome II, page 403.

(6) *Philos. Transact.*, 1818, tome I.

(7 *Essai théorique et expérimental sur la résistance du fer forgé*. Paris, 1820.

(8) *Mémoire sur les ponts suspendus*. Paris, 1830, page 293.

(9) *Manuel de Mécanique*, tome I, Burg. Jahrb. d. polyt. Instit. in Wien, t. XIX, page 26.

(10) *Éléments de philosophie naturelle*. Édimb., 1823, tome I, page 214.

(11) *Des Ponts en fil de fer*, 1826.

(12) *Du Fer dans les ponts suspendus*.

dant (1), Savart (2) et Weber (3); celui du cuivre par Lagerhjelm, Savart et Weber; celui du zinc par Tredgold; celui du plomb par Rennie et Ardant; celui de l'argent par Lagerhjelm et Weber, et celui du platine par Weber.

Quant à la vitesse du son, elle a été déterminée par Chladni sur le fer, le cuivre, l'argent et l'étain, par Savart sur le fer, l'acier et le cuivre, et par M. Masson (4) sur le plomb et le zinc.

Il restait donc à compléter ces recherches, à les exécuter sur des métaux purs, et à comparer les vitesses du son, directement trouvées avec celles que l'on déduit des coefficients d'élasticité.

2°. Coulomb et Lagerhjelm ont trouvé qu'il y a un même coefficient d'élasticité pour le fer et l'acier, recuits et non recuits. M. Poncelet (*Mécanique industrielle*, page 354), au contraire, après avoir résumé tous les résultats des expériences connues, élève des doutes sur la constance de ce coefficient; de pareilles expériences n'ayant pas encore été tentées sur les autres métaux, il restait à examiner si le coefficient d'élasticité est, en effet, constant et indépendant du traitement mécanique et de la densité, ou bien si la différence est seulement trop petite sur le fer pour pouvoir être aperçue par les moyens d'observations ordinaires.

3°. Si l'élasticité change avec la densité et avec la nature chimique du corps, on pourra chercher à établir une relation entre ces quantités.

4°. Les auteurs ne s'accordent ni sur l'existence ni sur la grandeur de la limite d'élasticité; pour le fer, M. Lagerhjelm a établi la loi suivante : Si l'on désigne par i l'allongement proportionnel qui correspond à la limite d'élasticité, et par I l'allongement proportionnel maximum, on a $i\sqrt{\mathrm{I}} = \text{const.}$

(1) Poncelet, *Mécanique industrielle*, page 345.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXV, page 394.

(3) *Annales de Poggendorff*, tome XX, page 204.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 451.

RECHERCHES

SUR

L'ÉLASTICITÉ;

PAR M. G. WERTHEIM, D.-M.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 18 juillet 1842) [1].

PREMIER MÉMOIRE.

De l'élasticité et de la cohésion des métaux.

I.—L'étude de l'élasticité, de la cohésion et des propriétés mécaniques des corps en général offre un double intérêt: un intérêt théorique à cause de leur intime liaison avec la constitution des corps et avec la nature des forces moléculaires; un intérêt pratique à cause de leur importance dans les applications. Aussi le nombre des recherches qui ont été faites dans cette direction est-il tellement grand, qu'on n'en pourrait guère tracer l'historique sans dépasser les limites d'un Mémoire.

De tout temps les géomètres se sont appliqués à déduire les lois de ces propriétés, des hypothèses les plus probables sur la constitution des corps, tandis que les physiciens cher-

[1] Un an avant la présentation de ce travail (le 19 juillet 1841), j'avais déposé à l'Académie un paquet cacheté qui a été imprimé depuis dans ses *Comptes rendus*. Je fis remarquer dans cet écrit qu'il paraît exister un rapport intime entre les propriétés mécaniques des corps et les distances de leurs molécules. Plusieurs travaux ayant paru depuis ce temps, qui ont

détermination du coefficient d'élasticité au moyen des vibrations transversales. Comme celle-ci est plus exacte et en même temps plus généralement applicable que les deux autres, je vais commencer par l'exposer.

Vibrations transversales.

IV. — Pour déterminer le nombre de vibrations transversales qu'une verge de longueur de diamètre connu, encastrée par un bout, fait par seconde, j'ai mis en usage la méthode de M. Duhamel, laquelle consiste à faire dessiner les vibrations sur des plaques de verre, enduites d'une couche de noir de fumée.

Le disque de verre destiné à recevoir les dessins fut mis en mouvement par une espèce de tourne-broche à poids, pareil à celui dont M. Morin s'est servi dans ses recherches; mais, malgré l'emploi d'ailettes, le mouvement de cette machine ne devint pas assez uniforme, même après plusieurs tours, pour qu'on eût pu déterminer directement la durée d'une vibration, en mesurant, au moyen d'un rapporteur, le nombre de degrés qu'elle occupe sur le plateau. Les différences portent sur les dixièmes de seconde, les vitesses de rotation étant de 1 à 5 secondes, selon la position des ailettes. En outre, les vitesses changent, selon que la pointe dessinante appuie plus ou moins fort contre le plateau.

Pour m'affranchir de ces inconvénients, j'ai eu recours à un procédé analogue à celui qui a été employé pour la première fois par M. Duhamel dans son Mémoire sur les vibrations des cordes chargées de curseurs, lu à l'Académie en 1840. Dans ce Mémoire, M. Duhamel détermine les nombres relatifs des vibrations de cordes chargées de différents curseurs en les comparant aux vibrations d'une autre corde dont le mouvement est toujours le même, et qui sert ainsi de compteur. Dans mes expériences, il s'agissait de déterminer les nombres absolus des vibrations, il fallait donc employer un compteur dont le nombre des vibrations par

Mais il n'en est plus de même quand la limite d'élasticité a été dépassée; on ne connaît ni les lois des déplacements permanents, ni leur influence sur l'élasticité. Dans les derniers temps seulement, M. Gerstner a essayé de démontrer, par des expériences précises sur des fils d'acier, qu'un fil, soumis à l'extension, se comporte dans chaque nouvel état de stabilité comme dans son état primitif; que non-seulement les allongements restent proportionnels aux forces appliquées tant qu'on n'atteint pas des charges qui pourraient produire un nouvel allongement permanent, mais que les allongements proportionnels produits par les mêmes poids restent encore les mêmes dans les différents états d'équilibre. D'après cela, on doit trouver le même coefficient d'élasticité, que les charges employées dépassent ou non la limite d'élasticité.

Presque tous les autres observateurs se sont bornés à mesurer l'allongement total produit par une certaine charge sans distinguer la partie permanente de ces déplacements de la partie qui disparaît avec l'enlèvement de la charge, et que nous appellerons exclusivement le déplacement élastique. On était donc obligé de calculer les coefficients d'élasticité d'après les petits déplacements que les molécules peuvent subir en deçà de la limite d'élasticité. Mais pour les corps mous, cette limite est tellement rapprochée, qu'il était impossible d'atteindre ainsi à une précision suffisante. On a donc eu recours aux très-petits déplacements, surtout aux vibrations tournantes et longitudinales.

Ces dernières sont d'une application très-facile, depuis que Chladni a trouvé le moyen de déterminer expérimentalement les vitesses du son dans les corps solides, et que Laplace a donné la formule qui lie la vitesse du son au coefficient d'élasticité.

Mais cette méthode de déterminer le coefficient d'élasticité suppose une identité parfaite entre la vitesse théorique et réelle du son; on sait que pour les gaz cette identité n'a pas lieu, et qu'il y a une accélération notable produite par la

roue H de 15 centimètres de diamètre qui engrène avec le pignon I, dont l'axe porte par-devant un grand plateau de laiton de 32 centimètres de diamètre J, fixé sur lui au moyen d'une vis à pression, et par-derrière une roue qui met en mouvement les ailettes K au moyen d'une vis sans fin.

Les petites plaques graduées L servent à mettre les ailettes sous une inclinaison voulue pour régler arbitrairement la vitesse de rotation. Quatre attaches M, vissées sur le plateau en laiton, et appuyant contre le bord incliné du plateau de verre, servent à les presser l'un contre l'autre, et à retenir ainsi le disque de verre. On fait avancer tout le système au moyen d'une pédale N qui fait tourner le rouleau O par un mouvement de sonnette. Une forte corde de boyau, qui s'enroule sur ce rouleau, est attachée au plateau de bois et le fait avancer dans ses coulisses ; un contre-poids P fait rétrograder l'appareil dès qu'on n'appuie plus sur la pédale. Deux fortes vis Q servent de points d'arrêt pour l'avancement.

A côté des coulisses se trouve une forte pièce de bois R qui est traversée par une tringle et solidement fixée sur la table au moyen d'un écrou. Le diapason S est vissé dans cette pièce ; elle porte en même temps une barre de fer munie, en dessus, d'un pivot T autour duquel tourne une pièce ronde U également en fer, que l'on met entre les branches du diapason : cette pièce communique, au moyen d'un levier coudé articulé V, avec la pédale ; de manière qu'en appuyant sur celle-ci, on fait tourner la pièce de fer autour de son pivot : elle sort alors rapidement des branches du diapason, et les met en vibration.

Pour faire fonctionner cet appareil, la verge à examiner *a* est serrée par son milieu dans un fort étau *b*. Je me suis convaincu que les verges étant fixées ainsi, leurs vibrations sont indépendantes de la force avec laquelle l'étau est serré, ce qui, comme on sait, n'a pas lieu quand la verge est encastrée par un bout. Les grosses verges ont été simple-

citerai leur composition telle que l'analyse me l'a fournie.

La densité a été d'abord prise sur le métal fondu ou coulé en verge, quand cela se pouvait. Puis le métal fut fortement écroui et tiré à la filière, et enfin recuit. Dans chacun de ces états j'ai déterminé d'abord la densité, puis le coefficient d'élasticité et la vitesse du son par trois méthodes différentes, la limite d'élasticité, les allongements permanents et élastiques sous des charges toujours croissantes, enfin la résistance à la rupture. Les mêmes déterminations furent répétées aux températures de 100, de 200 et de — 15 degrés, à cela près que les coefficients d'élasticité n'ont pu être déterminés qu'à l'aide d'une méthode seulement, et que la densité fut calculée d'après leur dilatation connue.

Voici maintenant les points que j'ai cherché à éclaircir par ces recherches :

1°. Le coefficient d'élasticité et la vitesse du son, la limite d'élasticité et l'allongement maximum, n'ont pas encore été déterminés sur tous les métaux.

Les coefficients d'élasticité du fer et de l'acier ont été étudiés avec soin par Coulomb (1), Tredgold (2), Lagerhjelm (3), Barlow (4), Young (5), Rennie (6), Duleau (7), Navier (8), Gerstner (9), Leslie (10), Seguin (11), Martin (12), Ar-

---

(1) *Mémoires de l'Académie*, 1784, page 266.

(2) *Philos. Transact.*, 1824, tome II, page 354.

(3) *Expériences sur la densité, homogénéité, élasticité, malléabilité et ténacité du fer forgé et laminé*, traduit en allemand par Pfaff. Nuremberg, 1829.

(4) *Essai sur la force du fer, avec un appendice sur la force d'autres substances.* Londres, 1817.

(5) *Leçons de philosophie naturelle*, tome II, page 403.

(6) *Philos. Transact.*, 1818, tome I.

(7 *Essai théorique et expérimental sur la résistance du fer forgé.* Paris, 1820.

(8) *Mémoire sur les ponts suspendus.* Paris, 1830, page 293.

(9) *Manuel de Mécanique*, tome I, Burg. Jahrb. d. polyt. Instit. in Wien, t. XIX, page 26.

(10) *Éléments de philosophie naturelle.* Édimb., 1823, tome I, page 214.

(11) *Des Ponts en fil de fer*, 1826.

(12) *Du Fer dans les ponts suspendus.*

détermination du coefficient d'élasticité au moyen des vibrations transversales. Comme celle-ci est plus exacte et en même temps plus généralement applicable que les deux autres, je vais commencer par l'exposer.

Vibrations transversales.

IV. — Pour déterminer le nombre de vibrations transversales qu'une verge de longueur de diamètre connu, encastrée par un bout, fait par seconde, j'ai mis en usage la méthode de M. Duhamel, laquelle consiste à faire dessiner les vibrations sur des plaques de verre, enduites d'une couche de noir de fumée.

Le disque de verre destiné à recevoir les dessins fut mis en mouvement par une espèce de tourne-broche à poids, pareil à celui dont M. Morin s'est servi dans ses recherches; mais, malgré l'emploi d'ailettes, le mouvement de cette machine ne devint pas assez uniforme, même après plusieurs tours, pour qu'on eût pu déterminer directement la durée d'une vibration, en mesurant, au moyen d'un rapporteur, le nombre de degrés qu'elle occupe sur le plateau. Les différences portent sur les dixièmes de seconde, les vitesses de rotation étant de 1 à 5 secondes, selon la position des ailettes. En outre, les vitesses changent, selon que la pointe dessinante appuie plus ou moins fort contre le plateau.

Pour m'affranchir de ces inconvénients, j'ai eu recours à un procédé analogue à celui qui a été employé pour la première fois par M. Duhamel dans son Mémoire sur les vibrations des cordes chargées de curseurs, lu à l'Académie en 1840. Dans ce Mémoire, M. Duhamel détermine les nombres relatifs des vibrations de cordes chargées de différents curseurs en les comparant aux vibrations d'une autre corde dont le mouvement est toujours le même, et qui sert ainsi de compteur. Dans mes expériences, il s'agissait de déterminer les nombres absolus des vibrations, il fallait donc employer un compteur dont le nombre des vibrations par

seconde fût lui-même bien connu ; à cet effet, je me suis servi d'un diapason normal, très-soigneusement exécuté par M. Marloye; ce diapason, accordé sur la sirène, fait exactement 256 vibrations doubles par seconde. Deux petits crochets en laiton très-mince, à pointe recourbée, furent fixés, au moyen de très-petites vis, sur les faces opposées des deux branches de ce diapason, qui sont parallèles au plan de leurs vibrations. Le poids de ces crochets est si petit par rapport à la masse du diapason, qu'ils n'en firent baisser le son que d'une vibration par seconde à peu près ; il fut donc facile de le ramener à l'unisson avec un autre diapason pareil, non chargé de crochets, en le diminuant légèrement sur le sommet de chaque branche. Après m'être servi pendant quelque temps de ce diapason, j'ai répété la même vérification sans trouver le moindre changement.

Un crochet pareil, recourbé en S, fut fixé par une vis sur le sommet de la verge sur laquelle j'opérai.

Il s'agit donc de faire vibrer en même temps la verge et le diapason, de mettre leurs crochets sur le même rayon du disque en mouvement, en ne les y faisant appuyer que très-légèrement, et de pouvoir faire cesser ce contact dès que le disque a fait un tour entier, pour que les dessins déjà reçus ne soient pas effacés. L'appareil suivant, *Pl. II*, *fig.* 1 et 2, satisfait à ces conditions.

Tout le système est porté par une forte table en chêne A, sur le dessus de laquelle sont fixées deux coulisses en bois B; entre ces deux coulisses se meut le plateau en bois C qui porte la machine.

Un solide montant en fer D est fixé sur le plateau; ce montant porte l'axe du treuil E sur lequel s'enroule la corde à laquelle le poids F est suspendu. Cette corde passe sur la gorge de la poulie G. La chasse de la poulie n'est attachée que par un crochet, de manière que la poulie en tournant d'un petit angle peut suivre le plateau dans son mouvement sans que la corde se dérange. Le treuil est muni d'une

roue H de 15 centimètres de diamètre qui engrène avec le pignon I, dont l'axe porte par-devant un grand plateau de laiton de 32 centimètres de diamètre J, fixé sur lui au moyen d'une vis à pression, et par-derrière une roue qui met en mouvement les ailettes K au moyen d'une vis sans fin.

Les petites plaques graduées L servent à mettre les ailettes sous une inclinaison voulue pour régler arbitrairement la vitesse de rotation. Quatre attaches M, vissées sur le plateau en laiton, et appuyant contre le bord incliné du plateau de verre, servent à les presser l'un contre l'autre, et à retenir ainsi le disque de verre. On fait avancer tout le système au moyen d'une pédale N qui fait tourner le rouleau O par un mouvement de sonnette. Une forte corde de boyau, qui s'enroule sur ce rouleau, est attachée au plateau de bois et le fait avancer dans ses coulisses; un contre-poids P fait rétrograder l'appareil dès qu'on n'appuie plus sur la pédale. Deux fortes vis Q servent de points d'arrêt pour l'avancement.

A côté des coulisses se trouve une forte pièce de bois R qui est traversée par une tringle et solidement fixée sur la table au moyen d'un écrou. Le diapason S est vissé dans cette pièce; elle porte en même temps une barre de fer munie, en dessus, d'un pivot T autour duquel tourne une pièce ronde U également en fer, que l'on met entre les branches du diapason : cette pièce communique, au moyen d'un levier coudé articulé V, avec la pédale; de manière qu'en appuyant sur celle-ci, on fait tourner la pièce de fer autour de son pivot : elle sort alors rapidement des branches du diapason, et les met en vibration.

Pour faire fonctionner cet appareil, la verge à examiner *a* est serrée par son milieu dans un fort étau *b*. Je me suis convaincu que les verges étant fixées ainsi, leurs vibrations sont indépendantes de la force avec laquelle l'étau est serré, ce qui, comme on sait, n'a pas lieu quand la verge est encastrée par un bout. Les grosses verges ont été simple-

ment retenues par leur milieu au moyen d'un anneau d'acier, doublé de drap. Quand on opère sur des fils, on n'a pas besoin de crochets; leurs extrémités recourbées peuvent immédiatement dessiner sur la plaque. On ôte donc le disque de verre, on l'enduit de noir de fumée dans lequel on mène un rayon avec une fine pointe, et on le remet.

On s'arrange de manière que le crochet de la verge *c* et celui du diapason *d* soient placés sur le rayon dessiné à différentes distances du centre, et l'on règle les vis d'arrêt pour que les deux crochets n'appuient que très-légèrement sur le plateau, quand l'appareil a fait son mouvement en avant.

Tout étant ainsi disposé, on retire le crochet *e* qui a retenu jusque-là le poids, on imprime à la verge des vibrations transversales, et on appuie avec le pied sur la pédale. Quand le plateau a fait à peu près un tour en contact avec les crochets, on ôte le pied de dessus la pédale, et l'appareil rétrograde.

La couche de noir de fumée reçoit ainsi deux bandes concentriques, dont l'une, plus rapprochée du centre, *fig.* 3, *f*, contient le dessin des vibrations du diapason, l'autre, *g*, le dessin des vibrations de la verge ou du fil.

Alors on ôte le disque, on mène deux rayons *h* de son centre aux sommets de deux vibrations de la verge, et l'on compte le nombre de vibrations du diapason, comprises entre ces deux rayons.

Quand la vitesse des vibrations de la verge n'est pas très-grande par rapport à celle du plateau, les sommets des traces des vibrations sont arrondis, et l'on a quelque difficulté à déterminer le point où une nouvelle vibration commence. Pour diminuer la faute qui provient de cette incertitude, j'ai écarté les deux rayons autant que possible, de manière que la faute qu'on peut commettre se répartit sur les 15-50 vibrations comprises entre eux; elle ne peut dépasser alors $\frac{1}{10}$ de vibration du diapason pour une vibration de la verge.

tournante. Quant au second, on fait dessiner les deux genres de vibrations sur une petite bande de verre, que l'on meut à la main, sous une inclinaison de 45 degrés sur l'axe de la verge, en n'appuyant que très-légèrement sur son crochet. Cela fait que les vibrations longitudinales se dessinent partout distinctement, même sur les sommets des vibrations transversales.

J'ai ainsi trouvé :

	Poids spécifique.	Rayons des verges.	Nombre de vibrations transversales.	Nombre de vibrations longitudinales sur chaq. vibration transv.	Produits des deux nombres précédents.	Nombre des vibrations longitud. par le sonomètre.
Pour l'acier fondu.	7,841	5,060	7,204	175,4	1263,6	1267,0
Pour le laiton....	8,452	5,029	4,867	179,0	871,2	864,5

Soient n le nombre de vibrations transversales d'une verge de la longueur l et du rayon ε;

n' le nombre de vibrations longitudinales d'une verge libre à ses deux bouts, de la longueur l' du même rayon ε et de la même substance.

On doit avoir :

$$\frac{n\,l^2}{n'\,l'\,\varepsilon} = 0{,}55958.$$

On trouve, en effet,

Pour l'acier fondu.. 0,56184
Pour le laiton...... 0,55974

Les fautes deviennent un peu plus grandes, il est vrai, quand on n'opère que sur des verges de 1 mètre de longueur, à cause de la difficulté qu'on éprouve à reproduire sur le sonomètre des sons très-aigus d'un timbre différent, et parce que pour ces mêmes sons le nombre de vibrations n'est plus

recuits et non recuits. Elle pourra probablement aussi servir à déterminer numériquement les différences d'élasticité qui ont lieu dans les cristaux dans différentes directions.

Vibrations longitudinales.

V. — Le nombre des vibrations longitudinales a été trouvé par la méthode ordinaire, au moyen des sons les plus graves que les verges rendent, quand, tenues par le milieu, on les frotte par un bout. Les fils ont été encastrés par les deux bouts dans des étaux solides et frottés par le milieu.

On a trouvé immédiatement le nombre de vibrations correspondant à ce son, en le reproduisant exactement sur un sonomètre différentiel accordé sur le diapason dont il a déjà été question. Pour m'assurer du degré de précision que l'on peut ainsi atteindre, j'ai compté les vibrations longitudinales dessinées par deux verges de 2 mètres chacune : l'une en laiton, l'autre en acier fondu, afin de comparer les nombres ainsi obtenus avec les nombres évalués au moyen du sonomètre. On ne peut pas compter directement les vibrations longitudinales dessinées sur la plaque tournante, parce qu'elles sont toujours accompagnées de vibrations transversales, avec quelque précaution qu'on les excite ; on trouve alors, pour un même nombre de vibrations du diapason, un plus grand nombre de vibrations longitudinales quand on les compte sur un endroit où la verge se mouvait transversalement dans le sens opposé au sens de rotation de la plaque, et un plus petit nombre quand elle avait vibré dans ce sens même. Mais cette coexistence même des vibrations longitudinales et transversales offre un moyen pour obvier à cet inconvénient : on n'a qu'à déterminer d'abord le nombre de vibrations transversales par seconde, puis le nombre des vibrations longitudinales exécutées pendant chaque vibration transversale, *fig.* 5 ; leur produit donne le nombre de vibrations longitudinales par seconde. On trouve le premier de ces nombres, comme à l'ordinaire, au moyen de la plaque

tances que les axes des canaux, de manière que le centre de gravité de la caisse reste toujours exactement au-dessous du canal correspondant. Par cet arrangement, tout ballottement de la caisse est empêché. La caisse à poids, entourée de cercles en fer, est portée par quatre fortes vis H, qui posent sur des platines de fer. Elle est attachée au crochet par la chaîne I que l'on allonge ou raccourcit selon la longueur de la verge. Quand on retire les vis, la caisse est portée par la verge; quand on les serre, on soulève la caisse et l'on décharge la verge de tout le poids.

Le poids de la caisse, qui est de $34^k,5$, est toujours compris dans les poids cités dans les expériences; quant aux poids moindres, on les attache immédiatement au crochet du bas.

Cette disposition permet de charger les verges de très-grands poids à la fois sans la moindre secousse, et de les décharger avec facilité; elle empêche aussi la charge d'acquérir une accélération notable pendant l'allongement de la verge; car, dès que cela arrive, les vis portent sur leurs platines. En évitant cette double cause d'erreur, les allongements maxima et les résistances à la rupture sont devenues un peu plus élevées dans mes expériences que dans les expériences ordinaires.

Les fils sont attachés en haut à un crochet; en bas, un plateau de balance y fut suspendu pour recevoir les poids.

Le même appareil servit aux observations à température élevée; seulement, la verge à examiner fut alors entourée, de trois côtés, d'une double enveloppe, faisant fonction de fourneau et de bain de sable. J'avais fait plusieurs essais pour employer des bains liquides, dans lesquels les verges auraient été immédiatement plongées, mais je n'ai pas pu trouver de mastic qui tienne au verre à température élevée, ce qui eût été indispensable pour fermer la paroi antérieure. J'ai donc dû me contenter de la disposition suivante, qui est plus commode, mais moins exacte quant à l'uniformité des températures.

rigoureusement en raison inverse de la longueur de la corde. On remédie à ces inconvénients en vérifiant toujours les sons sur leurs octaves graves.

Cette méthode est, en général, moins exacte, mais beaucoup plus expéditive que la première.

Allongement.

VI. — Il me reste à décrire l'appareil dont je me suis servi pour trouver les coefficients d'élasticité par l'allongement, et pour étudier les modifications que les verges ou fils éprouvent sous l'action de charges successivement croissantes jusqu'à leur rupture.

Une poutre de chêne, *fig.* 6, A, de 13 millimètres carrés et de $1^{m},7$ de hauteur, est solidement fixée au mur par des scellements; elle porte à son sommet une forte barre d'acier, également scellée dans le mur par-derrière, et qui se termine par-devant par une espèce d'étau B composé de deux parties, dont chacune contient trois rainures échancrées. Quand elles sont assemblées, ces rainures forment trois canaux qui ont un peu moins de 3, 5 et 10 millimètres de diamètre, et qui embrassent parfaitement les verges de ces trois diamètres, sur lesquelles j'ai opéré. On serre ces deux parties l'une contre l'autre au moyen de fortes vis C. Les verges T, retenues ainsi, peuvent porter des poids très-considérables sans glisser.

Quand ces poids dépassent 300 kilogrammes, il est bon d'aplatir un peu le sommet de la verge.

Pour serrer par le bas les verges des différents diamètres, il a fallu employer trois étaus séparés; ces étaus D se serrent au moyen des mêmes vis et l'on y attache la caisse à poids E au moyen d'un crochet F. Cette caisse, très-solide, porte à sa face postérieure une tringle qui se meut sans frottement dans l'une ou l'autre des trois coulisses en fer G fixées sur le bas de la poutre, selon que la verge est serrée dans l'un ou l'autre canal. Leurs milieux sont aux mêmes dis-

tances que les axes des canaux, de manière que le centre de gravité de la caisse reste toujours exactement au-dessous du canal correspondant. Par cet arrangement, tout ballottement de la caisse est empêché. La caisse à poids, entourée de cercles en fer, est portée par quatre fortes vis H, qui posent sur des platines de fer. Elle est attachée au crochet par la chaîne I que l'on allonge ou raccourcit selon la longueur de la verge. Quand on retire les vis, la caisse est portée par la verge; quand on les serre, on soulève la caisse et l'on décharge la verge de tout le poids.

Le poids de la caisse, qui est de $34^k,5$, est toujours compris dans les poids cités dans les expériences; quant aux poids moindres, on les attache immédiatement au crochet du bas.

Cette disposition permet de charger les verges de très-grands poids à la fois sans la moindre secousse, et de les décharger avec facilité; elle empêche aussi la charge d'acquérir une accélération notable pendant l'allongement de la verge; car, dès que cela arrive, les vis portent sur leurs platines. En évitant cette double cause d'erreur, les allongements maxima et les résistances à la rupture sont devenues un peu plus élevées dans mes expériences que dans les expériences ordinaires.

Les fils sont attachés en haut à un crochet; en bas, un plateau de balance y fut suspendu pour recevoir les poids.

Le même appareil servit aux observations à température élevée; seulement, la verge à examiner fut alors entourée, de trois côtés, d'une double enveloppe, faisant fonction de fourneau et de bain de sable. J'avais fait plusieurs essais pour employer des bains liquides, dans lesquels les verges auraient été immédiatement plongées, mais je n'ai pas pu trouver de mastic qui tienne au verre à température élevée, ce qui eût été indispensable pour fermer la paroi antérieure. J'ai donc dû me contenter de la disposition suivante, qui est plus commode, mais moins exacte quant à l'uniformité des températures.

L'appareil, *fig.* 7, 8 et 9, se compose de trois enveloppes réunies ; les deux intérieures sont en cuivre, l'extérieure en tôle. Le sable A est contenu entre les deux enveloppes en cuivre, qui entourent de trois côtés le petit espace occupé par la verge, la face antérieure restant ouverte pour qu'on puisse mesurer les allongements. La troisième enveloppe enfin forme, avec la seconde, un fourneau B de 7 centimètres de largeur sur les trois côtés fermés. Cet espace est clos en bas par un fond solide en fer; à 1 décimètre au-dessus de ce fond est placée une grille C, au moyen de laquelle et des deux petites portes D appliquées sur les côtés, le fourneau a un tirant suffisant. L'espace entre la grille et le fond sert de cendrier. Deux thermomètres E, à réservoirs cylindriques, sont placés dans le milieu de cet appareil à différentes hauteurs.

La verge T, fixée en dessus dans l'étau supérieur, passe en dessous par un trou pratiqué dans le fond et reçoit les charges à la manière ordinaire. Ce fourneau est suspendu à la barre d'acier par des chaînettes F; une cheminée G, fixée sur le haut de la poutre, sert à conduire la fumée. Tout l'appareil a la longueur de 80 centimètres. On règle le feu au moyen d'un couvercle H, par lequel on peut fermer d'en haut l'espace rempli de charbon, et au moyen des deux portes D. Quand les deux thermomètres indiquent à peu près la température à laquelle on veut opérer (celle de 100 degrés ou de 200 degrés dans mes expériences), on ferme les tirants, le bain de sable maintient la température pendant plus d'une heure, et on n'a qu'à les ouvrir pour rallumer le feu dès que la température vient à baisser. Malgré cela, on ne peut maintenir parfaitement la température pendant plusieurs heures, comme cela est exigé dans ces expériences, ni éviter que la température ne soit un peu plus élevée en bas qu'en haut; les résultats de ces expériences ne sont donc pas d'une exactitude rigoureuse.

Enfin, j'ai étudié l'influence des basses températures sur l'élasticité; cette influence n'est pas connue; il paraît bien résulter de la pratique journalière que le fer devient plus cassant par l'action du froid. On a remarqué dans les pays du Nord que les essieux se brisent plus fréquemment en hiver qu'en été; les marins prétendent que les chaînes se cassent facilement quand elles ont séjourné pendant quelque temps dans la glace, etc.; mais nous manquons d'expériences précises: ce ne sont pas, en outre, les modifications de la cohésion qu'il importe surtout de connaître, mais celles du coefficient d'élasticité.

J'ai fait ces expériences en hiver au moyen de l'appareil suivant, *fig.* 10 : un cylindre en verre A, de 73 centimètres de hauteur et de 8 centimètres de diamètre, est mastiqué d'un côté dans une rainure pratiquée dans une planche de bois B; cette planche repose sur un support solide en fer C, qui est vissé dans la poutre; ainsi le verre cylindrique est placé verticalement entre l'étau supérieur et la caisse à poids. Il est traversé, dans toute sa longueur, par une étroite coulisse en fer-blanc D, ouverte en haut et en bas et qui passe par la planche. Le fil E, qui doit être soumis à l'expérience, passe par cette coulisse, tandis que le mélange réfrigérant est contenu dans l'espace compris entre le cylindre et la coulisse.

Je me suis servi, à cet effet, d'un mélange de deux parties de glace et d'une partie d'acide sulfurique, étendu d'avance de la moitié d'eau. L'acide fut d'abord refroidi séparément jusqu'à 3 ou 4 degrés au-dessous de zéro, puis mêlé dans le cylindre même avec la glace grossièrement pilée; on obtient ainsi des températures de — 15 jusqu'à — 20 degrés qui restent à peu près constantes pendant une heure; du reste, on a eu soin d'agiter fréquemment le mélange et d'ajouter de la glace et de l'acide toutes les fois que la température commençait à s'élever. Un thermomètre F est placé au milieu

du mélange, et on l'observe à travers le verre, en enlevant de temps en temps la croûte de glace qui recouvre bientôt tout le cylindre.

Avec cette disposition, la partie du fil contenue dans la coulisse prend sensiblement la température du mélange; on verra, du reste, que le coefficient d'élasticité ne varie que lentement avec la température. Les résultats resteraient donc les mêmes, quand même il y aurait une petite différence entre la température du mélange et celle du fil.

Du reste, la manière d'opérer est la même aux différentes températures. On trace d'abord deux traits déliés à 80 centimètres de distance à peu près, sur la verge, redressée d'avance. Ce redressement n'est jamais parfait, et l'on observe toujours de petits allongements permanents pendant les premières charges, allongements dus au redressement qui s'opère alors. On charge donc les fils d'un poids suffisant pour les redresser, et cette charge forme le point de départ pour les autres expériences. La longueur primitive étant ainsi déterminée, on ajoute des charges relativement petites; après cinq ou dix minutes, l'équilibre étant rétabli, la distance des deux points de repère est de nouveau mesurée; on soulève ensuite la charge au moyen des vis et on prend de nouveau la longueur permanente. On continue ainsi jusqu'à ce que la verge éprouve des allongements permanents sensibles; mais alors les mesures deviennent plus difficiles, car les corps élastiques ne semblent plus atteindre d'équilibre vraiment stable, et l'on ne saurait déterminer les longueurs finales que les verges peuvent atteindre sous l'action de ces charges; même après une action du poids continuée pendant huit jours, un fil de cadmium n'avait pas encore cessé de s'allonger. Pourtant, quand on ôte le poids à un moment quelconque, la verge ne se raccourcit que d'une quantité correspondante à sa longueur actuelle, c'est-à-dire que l'on trouve le même coefficient d'élasticité que l'on avait trouvé avant que la verge eût acquis des allongements permanents

sensibles; cela résulte de toutes les expériences qui vont suivre. On peut donc prendre une nouvelle mesure, dès que l'allongement est devenu assez lent pour que la longueur ne change plus sensiblement pendant le temps nécessaire à les prendre (1). On soulève alors le poids et on détermine la longueur permanente comme auparavant. J'ai ainsi continué jusqu'à la rupture.

Le poids, par rapport au millimètre carré qui produit la rupture, a été déterminé de deux manières : d'abord en laissant la verge s'effiler lentement sous l'action du poids; puis en augmentant rapidement la charge jusqu'à la rupture.

Toutes les mesures ont été prises avec un cathétomètre à lunette microscopique, qui donne les centièmes de millimètre. Il est placé verticalement sur une pierre de taille cube de 30 centimètres de côté, et il est muni contre l'influence de la chaleur, au moyen d'un écran en bois.

Après la rupture, la densité d'une des parties fut de nouveau prise, et son élasticité fut déterminée au moyen des vibrations transversales.

J'ai déterminé les diamètres des verges et fils par la méthode des pesées. Les poids spécifiques des fils furent pris dans un flacon bouché, ceux des verges au moyen de la balance hydrostatique.

VII. — Pour comparer entre elles ces trois méthodes de déterminer le coefficient d'élasticité, j'ai encore soumis à l'allongement les deux verges dont les nombres de vibrations transversales et longitudinales ont déjà été cités. Chacun des nombres suivants est la moyenne de deux mesures :

---

(1) Des verges d'étain, de cadmium et de zinc étiré n'atteignent plus d'équilibre sensible après avoir dépassé leurs limites d'élasticité; c'est pourquoi le coefficient d'élasticité de ces métaux n'a pas pu être déterminé par allongement.

	Charge par millimètre carré (en kilogrammes).				
	0.	3.	4.	5.	6.
Sur l'acier fondu....	830,445	830,560	830,620	830,645	830,720
Sur le laiton.......	798,295	798,565	798,630	798,715	798,790

On trouve donc par les différentes méthodes les coefficients (1) suivants :

Substance.	D'après les vibrat. longitudinales		D'après les vibrations transversales.	D'après l'allongement.
	comptées.	évaluées.		
Acier fondu.....	20421	20532	20698	19881
Laiton..........	10464	10303	10348	9395

et les nombres suivants pour la vitesse du son :

Substance.	D'après les vibrat. longitudinales		D'après les vibrations transversales.	D'après l'allongement.
	comptées.	évaluées.		
Acier fondu.....	15,213	15,254	15,315	15,047
Laiton..........	10,489	10,408	10,430	9,938

On voit donc que pour les métaux homogènes, les résultats tirés des vibrations longitudinales et transversales s'accordent parfaitement, tandis que l'allongement donne de plus petits nombres pour le coefficient d'élasticité et la vitesse du son ; je reviendrai sur ce dernier point.

Le même accord n'a plus lieu pour des métaux non homogènes. Voici les nombres qui résultent des expériences sur le bismuth et sur l'antimoine.

(1) Le coefficient d'élasticité est le poids en kilogrammes, qui doublerait la longueur d'une verge de 1 millimètre carré de section, si un tel allongement élastique était physiquement possible.

tion actuelle fut calculée d'après cet allongement pour trouver la charge par rapport à l'unité de surface qui avait produit cet allongement ou la rupture. Si l'on désigne par L^o la longueur primitive de la verge, on a

$$a' = 1000\,\frac{L - L^o}{L^o}; \quad a = 1000\,\frac{L' - L}{L}.$$

Les coefficients d'élasticité n'ont pas été déduits des premières charges, parce que les allongements correspondants sont trop petits pour donner des résultats exacts.

Les densités à — 15 et à + 100 degrés ont été déduites des coefficients de dilatation d'après Lavoisier et Laplace; pour trouver les densités à 200 degrés, j'ai employé la moyenne entre le coefficient de dilatation de 0 à 100 degrés et celui de 0 à 300 degrés, donnés par Dulong et Petit; ces expériences n'ayant pas été faites sur l'argent et sur l'or, j'ai supposé pour ces métaux le coefficient de dilatation constant jusqu'à 200 degrés.

Le recuit a été fait au rouge sombre, toutes les fois que la température du recuit n'est pas indiquée.

P_l, charge correspondante à la limite d'élasticité; nous avons pris pour telle la charge qui produit un allongement proportionnel permanent de 0,00005;

L, distance des deux points de repère, quand la verge est sans charge ou quand le fil n'est chargé que du poids nécessaire pour opérer son redressement;

L', distance des points de repère sous l'action de la charge P;

a, allongement élastique par mètre exprimé en millimètres;

a', allongement permanent par mètre en millimètres;

A, allongement permanent, maximum par mètre en millimètres;

t, charge par millimètre carré effectuant la rupture;

q, coefficient d'élasticité;

v, vitesse du son dans la substance à examiner, la vitesse du son dans l'air étant prise pour unité.

Nous avons supposé cette vitesse $= 332^{m},244$, conformément aux expériences de M. Moll.

On tire immédiatement de l'allongement élastique, et des vibrations longitudinales et transversales, les vitesses rapportées à la vitesse du son dans l'air, et les coefficients d'élasticité en kilogrammes par millimètre carré de section, au moyen des formules suivantes :

$$\log q = \log p + 3\log l - 4\log \varepsilon - 3,38243,$$
$$\log v = \log l' + \log n' - 5,22043,$$
$$\log q = 2\log v + \log d + 1,05130,$$
$$q = \frac{P}{a}.$$

Le rapport entre les changements de diamètre des fils et leurs allongements élastiques a été trouvé par Poisson, et constaté par M. Cagniard-Latour; mais la correction qui en résulte tombe dans les limites des erreurs. Quand la verge avait subi, au contraire, un allongement permanent, sa sec-

tion actuelle fut calculée d'après cet allongement pour trouver la charge par rapport à l'unité de surface qui avait produit cet allongement ou la rupture. Si l'on désigne par L^o la longueur primitive de la verge, on a

$$a' = 1000 \frac{L - L^o}{L^o}; \quad a = 1000 \frac{L' - L}{L}.$$

Les coefficients d'élasticité n'ont pas été déduits des premières charges, parce que les allongements correspondants sont trop petits pour donner des résultats exacts.

Les densités à — 15 et à + 100 degrés ont été déduites des coefficients de dilatation d'après Lavoisier et Laplace; pour trouver les densités à 200 degrés, j'ai employé la moyenne entre le coefficient de dilatation de 0 à 100 degrés et celui de 0 à 300 degrés, donnés par Dulong et Petit; ces expériences n'ayant pas été faites sur l'argent et sur l'or, j'ai supposé pour ces métaux le coefficient de dilatation constant jusqu'à 200 degrés.

Le recuit a été fait au rouge sombre, toutes les fois que la température du recuit n'est pas indiquée.

I. *Expériences à la température de* 15 à 20 *degrés.*

PLOMB.

Ce plomb a été réduit de son oxyde, obtenu par la calcination du nitrate pur.

1. *Plomb coulé.*

$d = 11,215$	$\varepsilon = 5,105$		q	v
$l = 338$	$N = 15,54$	$n = 16,474$ dont	1985,2	3,966
$l' = 686$	$s = 133$	$n' = 962,3$	1993,4	3,974

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,00	"	539,52	"	"	"	0,50	540,23	540,08	0,28	1,038	1786
0,05	539,58	539,58	"	0,111	"	0,60	540,33	540,15	0,33	1,167	1818
0,25	539,84	539,76	0,14	0,445	1786	0,70	541,28	541,05	0,42	2,836	1667
0,40	539,93	539,78	0,28	0,482	"	1,00	561,50	561,19	0,55	40,176	1818
Moyenne des coefficients d'élasticité par l'allongement...											1775
Vitesse du son....											3,561

$P_l < 0,05$ $A = 0,040$

$t = 1,25$ à $2,21$

2. *Plomb écroui et étiré.*

$d = 11,169$	$\varepsilon = 2,239$		q	v
$l = 200$	$N = 13,068$	$n = 19,590$ dont	1781,2	3,764
$l' = 1000$	$s = 181$	$n' = 707,2$	2278,0	4,257

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,00	"	885,48	"	"	"	0,60	886,28	886,01	0,30	0,598	2000
0,01	885,49	885,48	"	"	"	0,70	886,35	886,01	0,38	0,598	1842
0,02	885,59	885,50	0,10	0,022	"	0,80	893,83	893,38	0,48	8,920	1667
0,04	885,69	885,56	0,15	0,090	"	1,00	904,94	904,46	0,33	21,435	1886
0,45	885,78	885,62	0,18	0,158	"	1,32	937,80	937,02	0,83	59,335	1590
0,50	886,01	885,76	0,28	0,316	1786	1,65	971,81	970,95	0,89	88,844	1854
Moyenne des coefficients d'élasticité par l'allongement...											1803
Vitesse du son....											3,787

$P_l = 0,25$ $A = 0,243$

$t = 2,07$ à $2,36$ $d' = 11,170$

3. *Le même rompu.*

$d' = 7{,}293$ $\varepsilon = 1{,}596$
$l = 245$ $N = 14{,}994$ $n = 17{,}073$ $q = 3918$ $v = 6{,}909$

ÉTAIN DU COMMERCE.

1. *Coulé.*

			q	v
$d = 7{,}404$	$\varepsilon = 2{,}541$			
$l = 390$	$N = 23{,}350$	$n = 10{,}963$	4172,4	7,076
$l' = 477$	$s = 90{,}5$	$n' = 1414$	8643,0	7,465

2. *Étiré.*

			q	v
$d = 7{,}342$	$\varepsilon = 2{,}037$			
$l = 390$	$N = 29{,}020$	$n = 8{,}821$	4148,6	7,086
$l' = 1000$	$s = 104$	$n' = 1231$	4564,0	7,401

CADMIUM PUR.

Fondu en culot, $d = 8{,}6047$.

1. *Écroui et étiré.*

			q	v
$d = 8{,}665$	$\varepsilon = 0{,}716$			
$l = 200$	$N = 20{,}636$	$n = 12{,}405$	5424,0	7,456
$l' = 1000$	$s = 97{,}5$	$n' = 1312{,}8$	6090,3	7,903

P	L'	L	$a + a$	P	L'	L	$a + a'$
0,00	″	794,93	″	″	″	″	″
0,10	794,96	″	0,037	1,00	796,06	795,82	1,421
0,15	795,03	793,97	0,125	1,25	796,96	796,58	2,553
0,20	795,06	793,98	0,163	1,51	797,96	797,48	3,912
0,25	795,20	795,11	0,342	1,76	800,48	799,88	6,977
0,50	795,41	795,25	0,615	2,34	808,27	807,27	16,760
0,75	795,70	795,48	0,968	″	″	″	″

$P_l = 0{,}12$ $A = 0{,}446$ $d' = 8{,}553$
$t = 2{,}24$

1. *Étain pur, écroui et étiré.*

$d = 7,313$ $\varepsilon = 1,929$ q v
$l = 300$ $N = 18,818$ $n = 13,606$ dont 3839,7 6,829
$l' = 1000$ $s = 103$ $n' = 1242,5$ 4606,0 7,480

P	L'	L	$a + a'$
0,00	"	946,60	"
0,20	946,64	"	0,042
0,30	946,66	"	0,063
0,40	946,69	"	0,095
0,50	947,00	946,84	0,422
1,01	950,54	950,21	1,161
1,53	963,13	962,68	17,455

$P_l = 0,4$ à 0,5 $A = 0,430$ $d' = 7,263$
$t = 2,45$ à 2,94 à 3,00

2. *Étain pur, écroui et recuit à* 100 *degrés.*

$d = 7,290$ $\varepsilon = 1,931$ q v
$l = 300$ $N = 19,089$ $n = 13,401$ dont 3703,4 6,719
$l' = 1000$ $s = 105$ $n' = 1219$ 4418,0 7,338

P	L'	L	$a + a'$
0,00	"	888,96	"
0,05	889,02	889,01	0,067
0,10	889,09	889,06	0,145
0,20	889,16	889,12	0,225
0,30	889,29	889,19	0,370
0,40	889,45	889,32	0,515
0,50	898,08	897,86	10,256
0,60	900,48	900,22	12,956
0,90	905,38	905,05	18,464
1,00	910,06	909,70	23,726

$P_l = 0,2$ $A = 0,230$
$t = 1,70$ à 3,62 à 3,57

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
3	"	803,30	"	"	"	15	804,48	803,37	1,376	0,087	87208
4	803,39	803,30	0,111	"	90090	16	804,60	"	1,525	"	85246
5	803,57	803,30	0,335	"	59703	17	804,77	"	1,736	"	80646
6	803,65	803,30	0,434	"	69123	18	804,85	"	1,835	"	81743
7	803,73	803,29	0,536	"	74630	19	804,95	803,39	1,934	0,111	82730
8	803,84	803,29	0,682	"	73315	20	805,13	803,48	2,046	0,223	83088
9	803,97	803,29	0,843	"	71173	21	805,27	803,51	2,182	0,250	82494
10	803,99	803,30	0,856	"	81773	22	805,38	803,52	2,306	0,274	82394
11	804,02	803,30	0,893	"	90000	23	805,59	803,68	2,376	0,4-4	84174
12	804,27	803,30	1,128	"	79787	24	805,81	803,82	2,476	0,649	84184
13	804,28	803,30	1,215	"	82304	25	805,87	"	2,550	"	86274
14	804,36	803,38	"	0,099	90534	26	805,99	805,88	2,625	0,724	87620
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											81315
Vitesse du son.....											6,247

$P_l = 13$ à 14 $\quad A = 0{,}0008 \quad d' = 18{,}858$

$t = 26{,}6$ à $27{,}0$ à $28{,}4$

2. *Or pur écroui, étiré et recuit.*

			q	*v*
$d = 18{,}035$	$\varepsilon = 0{,}211$			
$l = 100$	$N = 24{,}164$	$n = 10{,}594$	5989,0	5,432
$l' = 938$	$s = 129$	$n' = 992{,}2$	6372,0	5,603

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
1	"	702,94	"	"	"	6	703,76	703,12	0,910	0,256	5492
2	703,10	702,95	"	"	"	7	704,24	703,45	1,124	0,725	5340
3	703,22	702,98	0,341	0,056	7030	8	705,86	704,93	1,323	2,831	5291
4	703,39	703,06	0,469	0,170	6391	9	709,09	707,95	1,609	7,127	4972
5	705,60	703,04	0,796	0,142	5021	10,5	738,08	736,72	1,848	48,056	5140
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											55846
Vitesse du son......											5,245

$P_l = 3 \quad A = 0{,}049$

$t = 10{,}8$ à 11 à $11{,}1$

2. *Cadmium pur écroui, étiré et recuit à* 100 *degrés.*

$d = 8{,}520$	$\varepsilon = 0{,}385$		q	v
$l = 100$	$N = 9{,}590$	$n = 26{,}694$	5313,0	7,444
$l' = 656$	$s = 76$	$n' = 1684$	4241,0	6,651

P	L′	L	$a + a'$
0,0	"	436,19	"
0,2	436,57	436,57	0,869
0,4	436,77	436,72	1,327
0,6	436,80	"	1,396
0,8	437,18	437,06	2,265
1,0	437,56	437,40	3,135
1,2	437,85	437,71	3,853
1,5	468,57	438,28	5,446

$P_l < 0{,}2 \quad A = 0{,}041$
$t = 4{,}81$

3. *Le même rompu.*

$d' = 8{,}541 \quad \varepsilon = 0{,}386$
$t = 100 \quad N = 8{,}941 \quad n = 28{,}632 \quad q = 4084 \quad v = 6{,}518$

OR.

Précipité de sa solution au moyen du sulfate ferreux; fondu en culot, il a la densité 19,407.

1. *Écroui et étiré.*

$d = 18{,}514$	$\varepsilon = 0{,}1998$		q	v
$l = 100$	$N = 21{,}340$	$n = 11{,}996$	8644,6	6,441
$l' = 938$	$s = 112{,}5$	$n' = 1347$	8599,0	6,424

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
3	"	803,30	"	"	"	15	804,48	803,37	1,376	0,087	87208
4	803,39	803,30	0,111	"	90090	16	804,60	"	1,525	"	85246
5	803,57	803,30	0,335	"	59703	17	804,77	"	1,736	"	80646
6	803,65	803,30	0,434	"	69123	18	804,85	"	1,835	"	81743
7	803,73	803,29	0,536	"	74630	19	804,95	803,39	1,934	0,111	82730
8	803,84	803,29	0,682	"	73315	20	805,13	803,48	2,046	0,223	83088
9	803,97	803,29	0,843	"	71173	21	805,27	803,51	2,182	0,250	82494
10	803,99	803,30	0,856	"	81773	22	805,38	803,52	2,306	0,274	82394
11	804,02	803,30	0,893	"	90000	23	805,59	803,68	2,376	0,474	84174
12	804,27	803,30	1,128	"	79787	24	805,81	803,82	2,476	0,649	84184
13	804,28	803,30	1,215	"	82304	25	805,87	"	2,550	"	86274
14	804,36	803,38	"	0,099	90534	26	805,99	805,88	2,625	0,724	87620
										Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...	81315
										Vitesse du son.....	6,247

$P_l = 13$ à 14 $A = 0,0008$ $d' = 18,858$
$t = 26,6$ à $27,0$ à $28,4$

2. *Or pur écroui, étiré et recuit.*

					q	*v*
$d = 18,035$	$\varepsilon = 0,211$					
$l = 100$	$N = 24,164$	$n =$	$10,594$		5989,0	5,432
$l' = 938$	$s = 129$	$n' =$	$992,2$		6372,0	5,603

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
1	"	702,94	"	"	"	6	703,76	703,12	0,910	0,256	5492
2	703,10	702,95	"	"	"	7	704,24	703,45	1,124	0,725	5340
3	703,22	702,98	0,341	0,056	7030	8	705,86	704,93	1,323	2,831	5291
4	703,39	703,06	0,469	0,170	6391	9	709,09	707,95	1,609	7,127	4972
5	705,60	703,04	0,796	0,142	5021	10,5	738,08	736,72	1,848	48,056	5140
										Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...	55846
										Vitesse du son......	5,245

$P_l = 3$ $A = 0,049$
$t = 10,8$ à 11 à $11,1$

3. *Le même après la rupture.*

$d' = 19,077$ $\quad \varepsilon = 0,2073$

$t = 100$ $\quad N = 25,488$ $\quad n = 10,044$ $\quad q = 5833$ $\quad v = 5,212$

ARGENT PUR.

Fondu en culot, il a la densité 10,366.

1. *Écroui et étiré.*

$d = 10,369$	$\varepsilon = 0,886$		q	v
$l = 400$	$N = 60,98$	$n = 4,198$	7820,4	8,186
$l' = 800$	$s = 76,5$	$n' = 1673,2$	7576,0	8,057

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,5	"	661,86	"	"	"	14,5	663,21	661,91	1,963	0,075	7333
1,0	661,91	661,86	0,075	"	"	15,0	663,28	661,91	2,068	0,075	7247
1,5	662,00	661,86	0,211	"	"	15,5	663,35	661,99	2,054	0,196	7544
2,0	662,06	661,86	0,302	"	"	16,0	663,41	661,99	2,144	0,196	7459
2,5	662,10	661,86	0,362	"	6017	16,5	663,44	661,99	2,189	0,196	7533
3,0	662,12	661,86	0,392	"	6894	17,0	663,45	661,99	2,205	0,196	7708
3,5	662,16	661,86	0,453	"	6847	17,5	663,51	661,99	2,295	0,196	7621
4,0	662,18	661,86	0,483	"	7473	18,0	663,57	661,99	2,386	0,196	7541
4,5	662,24	661,86	0,574	"	7354	18,5	663,60	662,08	2,295	0,332	8058
5,0	662,28	661,88	0,634	0,030	7446	19,0	663,65	662,08	2,371	0,332	8012
5,5	662,34	661,88	0,725	0,030	7194	19,5	663,73	662,07	2,506	0,317	7777
6,0	662,37	661,88	0,770	0,030	7429	20,0	663,84	662,07	2,673	0,317	7481
6,5	662,41	661,86	0,830	0,000	7226	20,5	663,86	662,07	2,703	0,317	7582
7,0	662,48	661,86	0,936	0,000	6939	21,0	663,86	662,07	2,703	0,317	7767
7,5	662,50	661,88	0,936	0,030	7472	21,5	663,87	662,14	2,720	0,423	8229
8,0	662,52	661,88	0,936	0,030	7756	22,0	664,08	662,14	2,929	0,423	7917
8,5	662,62	661,88	1,147	0,030	7154	22,5	664,27	662,15	3,201	0,438	7027
9,0	662,71	661,88	1,253	0,030	7177	23,0	664,28	662,15	3,216	0,438	7150
9,5	662,79	661,88	1,374	0,030	6909	23,5	664,32	662,20	3,277	0,513	7340
10,0	662,84	661,88	1,449	0,030	6894	24,0	664,59	562,20	3,609	0,513	6649
10,5	662,84	661,88	1,449	0,030	7239	24,5	664,66	662,43	3,367	0,861	7278
11,0	662,87	661,88	1,495	0,030	7354	25,0	664,69	662,43	3,413	0,861	7327
11,5	662,88	661,91	1,465	0,075	7846	25,5	664,85	662,50	3,548	0,966	7188
12,0	662,94	661,91	1,555	0,075	7711	26,0	664,82	662,50	3,503	0,966	7424
12,5	662,98	661,91	1,616	0,075	7732	26,5	664,95	662,56	3,609	1,057	7226
13,0	663,13	661,91	1,842	0,075	7052	27,0	665,08	662,56	3,805	1,057	7098
13,5	663,19	661,93	1,902	0,106	7091	27,5	665,19	662,63	3,865	1,163	7118
14,0	663,19	661,91	1,933	0,075	7354						
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.											7357,7
Vitesse du son.......											7,940

$P_l = 11$ $\quad A = 0,0045$

$t = 29$ à $29,6$

2. *Le même rompu.*

$d' = 10{,}320$ $\varepsilon = 0{,}4233$
$l = 150$ $N = 18{,}040$ $n = 14{,}191$ dont $q = 7648$ $v = 8{,}115$

3. *Argent pur écroui, étiré et recuit.*

			q	v
$d = 10{,}304$	$\varepsilon = 0{,}8894$			
$l = 250$	$N = 24{,}01$	$n = 10{,}662$	7533,0	8,060
$l' = 1000$	$s = 97{,}5$	$n' = 1313$	7242,0	7,903

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,5	″	966,65	″	″	″	″	″	″	″	″	″
1,5	966,83	966,67	0,165	0,020	6060	8,0	971,76	970,72	1,071	4,210	7009
2,5	966,96	966,68	0,289	0,030	6920	8,5	975,96	974,76	1,231	8,390	6497
3,0	967,10	966,75	0,362	0,103	6908	9,2	990,87	989,61	1,273	23,752	6910
4,0	967,22	966,75	0,486	0,103	7202	10,4	1005,30	1003,91	1,384	38,545	7138
5,0	967,34	966,78	0,579	0,238	7771	11,8	1034,92	1033,48	1,394	87,036	8059
6,0	967,86	967,09	0,796	0,455	6908	13,2	1075,58	1073,82	1,639	110,687	7748
7,0	970,94	970,12	0,844	3,590	7696	″	″	″	″	″	″
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											71455
Vitesse du son.......											7,847

$d' = 10{,}193$ $P_l = 2{,}5$ à 3 $A = 0{,}168$ $t = 16{,}2$ à $16{,}5$ à $16{,}3$

ZINC DISTILLÉ.

Coulé dans une lingotière de fonte.

			q	v
$d = 7{,}146$	$\varepsilon = 5{,}048$			
$l = 413$	$N = 8{,}644$	$n = 29{,}616$	9423,0	10,823
$l' = 839$	$s = 60$	$n' = 2133{,}3$	9338,0	10,774

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,00	″	317,08	″	″	″	2,5	317,26	317,17	0,284	0,284	8803
0,75	317,11	317,08	0,094	″	7978	3,0	317,31	317,21	0,315	0,410	9524
1,00	317,12	317,08	0,126	″	7937	3,5	317,44	317,30	0,442	0,694	7918
1,75	317,18	317,12	0,189	0,126	9259	4,0	317,54	317,42	6,379	1,073	10554
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement..											9021
Vitesse du son......											10,591

$P_l = 2{,}2$ $A = 0{,}0015$ $t = 4{,}5$ à $5{,}9$

Malgré plusieurs expériences faites par deux habiles tréfileurs, il n'a pas été possible, ni par le martelage, ni par le laminage, de rendre ce zinc assez homogène pour être tiré à la filière. J'ai donc dû faire les expériences suivantes sur du zinc laminé ordinaire.

ZINC DU COMMERCE.

Fondu en culot, il a la densité 6,938.

L'analyse a donné sur 100 parties de métal :

Fer...... 0,056
Plomb... 0,990

1. *Étiré.*

			q	v
$d = 7{,}008$	$\varepsilon = 1{,}4265$			
$l = 300$	$N = 16{,}455$	$n = 15{,}558$	8793,6	10,560
$l' = 1000$	$s = 70$	$n' = 1828{,}5$	9555,0	11,007

P	L'	L	a	a'	q
0,0	"	861,73	"	"	"
0,2	861,75	"	0,0226	"	8849
0,3	861,76	"	0,0348	"	8620
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...					8734
Vitesse du son.....					10,523

P	L′	L	$a+a'$	P	L′	L	$a+a'$
0,00	"	780,58	"	"	"	"	"
0,50	780,68	780,60	0,128	3,50	791,03	790,37	13,508
0,75	780,73	780,63	0,192	4,00	793,53	792,58	16,581
1,00	780,91	780,74	0,422	4,80	830,00	829,19	63,277
1,25	782,16	781,98	2,023	5,30	833,30	832,21	67,505
1,50	782,37	782,13	2,292	5,90	839,39	838,44	75,301
2,00	782,49	782,27	2,446	6,50	853,35	852,16	93,175
2,50	783,06	"	3,303	7,30	881,77	880,26	129,568
3,10	789,79	789,17	11,793	8,00	895,48	893,80	147,120
"	"	"	"	9,20	964,57	962,49	235,600

$P_l = 0{,}75$ $A = 0{,}505$ $t = 12{,}8$ à $15{,}77$

2. *Le même après la rupture.*

$d' = 6{,}997$ $\varepsilon = 1{,}363$
$l = 300$ $N = 18{,}302$ $n = 13{,}987$ $q = 9324$ $v = 10{,}882$

3. *Zinc étiré, recuit à 200 degrés.*

$d = 7{,}060$ $\varepsilon = 1{,}363$ q v
$l = 400$ $N = 29{,}330$ $n = 8{,}728$ $9641{,}0$ $11{,}016$
$l' = 800$ $s = 57$ $n = 2246$ $9292{,}0$ $10{,}814$

P	L′	L	$a+a'$
0	"	661,32	"
1	661,46	661,36	0,211
2	661,69	661,49	0,559
3	662,44	662,05	1,693
4	663,09	662,54	2,676
5	664,97	664,08	5,519
6	670,36	669,27	13,670
7	699,98	698,75	58,459

$P_l = 1$ $A = 0{,}270$ $t = 14{,}4$

PALLADIUM.

1. *Écroui et étiré.*

$d = 11{,}359$ $\varepsilon = 0{,}245$
$l = 123$ $N = 16{,}543$ $n = 15{,}475$ $q = 12395$ $v = 10{,}066$

P	L′	L	a	a′	q
8,236	794,66	794,51	0,189	"	13485
10,778	794,88	794,51	0,466	"	10926
13,320	795,03	794,51	0,654	"	11658
15,862	795,19	794,53	0,831	0,025	12245
18,404	795,46	794,56	1,133	0,063	11225
20,942	795,71	794,61	1,384	0,126	11018
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					11759
Vitesse du son.....					9,804

$P_l = 18$ $A = 0{,}0002$
$t = 27{,}2$

2. *Le même recuit.*

$d = 11{,}225$ $\varepsilon = 0{,}250$
$l = 104$ $N = 12{,}600$ $n = 20{,}318$ $q = 11281$ $v = 9{,}450$

P	L′	L	a	a′	q
8,243	722,47	722,31	0,221	"	11479
10,786	725,48	725,09	0,538	3,849	9456
13,555	735,22	734,59	0,858	17,001	9159
16,466	750,18	749,29	1,188	37,352	9064
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					9789
Vitesse du son...					8,803

$P_l < 5$ $A = 0{,}205$
$t = 27{,}4$

CUIVRE.

Je dois ce cuivre à la bonté de M. Pelouze; il est très-ductile et ne contient sur 100 parties que 0,38 d'argent et 0,80 de fer. Fondu en lingot, il a la densité 8,729.

1. *Écroui et étiré.*

			q	v
$d = 8,933$	$\varepsilon = 1,4986$			
$l = 450$	$N = 33,356$	$n = 7,675$	12513	11,108
$l' = 1000$	$s = 69$	$n' = 1855$	12536	11,167

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
0	"	787,22	"	"	"	21	788,62	787,32	1,651	0,127	12720
3	787,39	787,22	0,216	"	"	22	788,69	787,32	1,740	0,127	12644
4	787,45	787,22	0,292	"	"	23	788,80	787,34	1,858	0,152	12348
5	787,53	787,22	0,393	"	12700	24	788,90	787,40	1,905	0,228	12599
6	787,64	787,22	0,533	"	11249	25	788,95	787,40	1,968	0,228	12700
7	787,65	887,22	0,546	"	12820	26	789,06	787,43	2,070	0,267	12560
8	787,74	787,22	0,660	"	12121	27	789,15	787,43	2,148	0,267	12360
9	787,80	787,22	0,736	"	12218	28	789,28	787,50	2,260	0,355	12386
10	787,86	787,22	0,813	"	12300	29	789,43	787,62	2,298	0,508	12616
11	787,90	787,22	0,863	"	12737	30	789,53	787,64	2,400	0,533	12499
12	787,99	787,26	0,927	0,050	12954	31	789,68	787,71	2,502	0,622	12390
13	788,09	787,28	1,028	0,076	12637	32	789,84	787,77	2,627	0,698	12182
14	788,17	787,27	1,143	0,063	12250	33	789,97	787,83	2,715	0,774	12151
15	788,20	787,27	1,181	0,063	12700	34	790,13	787,94	2,779	0,914	12234
16	788,31	787,30	1,282	0,101	12474	35	790,33	787,96	3,007	0,939	11637
17	788,36	787,30	1,346	0,101	12628	36	790,50	788,20	2,619	1,244	12334
18	788,44	787,31	1,435	0,114	12543	38	791,22	788,83	3,033	2,043	12529
19	788,49	787,31	1,498	0,114	12679	40	792,00	789,28	3,452	2,614	11588
20	788,55	787,32	1,562	0,127	12804						
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											12449
Vitesse du son....											11,128

$P_l = 12$ $A = 0,003$

$t = 40,30$ à $41,0$

2. *Cuivre écroui, étiré et recuit.*

$d = 8{,}936$	$\varepsilon = 1{,}499$		q	v
$l = 450$	$N = 34{,}300$	$n = 7{,}4637$	11833	10,847
$l' = 1000$	$s = 69$	$n' = 1855$	12540	11,167

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
0,00	″	750,46	″	″	″	″	″	″	″	″	″
1,00	750,73	750,46	″	″	″	13,62	787,61	786,57	1,323	48,117	102[illegible]
2,00	750,73	750,46	″	″	″	14,81	794,44	793,35	1,374	57,151	107[illegible]
3,00	750,86	750,52	″	0,080	″	16,08	802,52	801,30	1,523	67,647	105[illegible]
4,00	751,21	750,63	″	0,226	″	17,36	814,84	813,50	1,647	84,002	105[illegible]
5,00	751,46	751,16	0,400	0,933	12500	18,67	825,08	823,62	1,773	97,485	105[illegible]
7,04	755,92	755,38	0,715	6,556	9853	19,89	830,28	828,74	1,858	104,309	107[illegible]
8,09	759,52	758,90	0,817	11,246	9911	21,51	850,81	849,10	2,014	131,436	106[illegible]
9,18	765,45	764,74	0,928	19,028	9891	23,05	866,61	864,59	2,336	152,080	98[illegible]
10,25	769,47	768,69	1,014	24,292	10132	24,87	890,31	888,29	2,274	183,640	109[illegible]
11,35	775,32	774,50	1,059	32,037	10740	26,63	911,41	909,09	2,552	211,375	104[illegible]
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											105[illegible]
Vitesse du son......											10,7[illegible]

$P_l < 3 \qquad A = 0{,}220$

$t = 30{,}54$ à $31{,}55$ à $31{,}68$

3. *Le même après la rupture.*

$d = 8{,}890 \quad \varepsilon = 1{,}359$

$l = 400 \quad N = 29{,}555 \quad n = 8{,}662 \quad q = 12040 \quad v = 10{,}970$

PLATINE.

De la fabrique de M. Bréant.

1. *Gros fil étiré.*

$d = 21{,}259$	$\varepsilon = 0{,}797$		q	v
$l = 400$	$N = 68{,}00$	$n = 3{,}7647$	15814	8,130
$l' = 800$	$s = 75$	$n' = 1706{,}6$	16159	8,218

2. *Le même recuit.*

			q	v
$d = 21,2075$	$\varepsilon = 0,798$			
$l = 396$	$N = 66,833$	$n = 3,835$	15683	8,106
$l' = 765$	$s = 73$	$n' = 1753,4$	15560	8,074

3. *Fil mince étiré.*

			q	v
$d = 21,166$	$\varepsilon = 0,2015$			
$l = 150$	$N = 36,358$	$n = 7,041$	15928	8,177
$l' = 1000$	$s = 93,5$	$n' = 1369$	16176	8,241

4. *Fil mince recuit.*

			q	v
$d = 20,753$	$\varepsilon = 0,196$			
$l = 150$	$N = 40,21$	$n = 6,590$	14373	7,845
$l' = 1000$	$s = 98,5$	$n' = 1299,5$	14292	7,823

5. *Platine fil moyen étiré.*

			q	v
$d = 21,275$	$\varepsilon = 0,3124$			
$l = 100$	$N = 10,414$	$n = 24,583$	17153	8,456
$l' = 1000$	$s = 91$	$n' = 1406,6$	17165	8,467

P	L′	L	a	a'	q	P	L′	L	a	a'	q
1	"	840,11	"	"	"	20	841,00	840,12	1,059	0,012	17
5	840,32	840,11	0,250	"	16000	21	841,09	840,12	1,166	0,012	17
6	840,39	840,11	0,333	"	15006	22	841,13	840,12	1,214	0,012	17
7	840,43	840,11	0,381	"	15756	23	841,17	840,12	1,250	0,012	17
8	840,50	840,11	0,464	"	15083	24	841,23	840,12	1,333	0,012	17
9	840,52	840,11	0,488	"	16397	25	841,29	840,12	1,404	0,012	17
10	840,61	840,11	0,595	"	15126	26	841,34	840,15	1,416	0,046	17
11	840,62	840,11	0,607	"	16474	27	841,41	840,17	1,475	0,071	17
12	840,67	840,11	0,664	"	16566	28	841,51	840,17	1,594	0,071	16
13	840,69	840,11	0,690	"	17386	29	841,58	840,20	1,642	0,107	17
14	840,70	840,11	0,702	"	18518	30	841,64	840,21	1,702	0,119	17
15	840,74	840,11	0,749	"	18674	31	841,77	840,31	1,737	0,238	17
16	840,79	840,11	0,809	"	18537	32	841,90	840,34	1,856	0,274	16
17	840,88	840,12	0,904	0,012	17691	33	842,23	840,65	1,880	0,642	17
18	840,91	840,12	0,940	0,012	18083	34	842,54	840,85	2,011	0,880	16
19	840,97	840,12	1,023	0,012	17588						
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											17
Vitesse du son.......											8,

$P_l = 26$ $A = 0,0009$ $d' = 20,987$ $t = 34$ à 35

6. *Le même recuit.*

$d = 21{,}0826$	$\varepsilon = 0{,}2348$		q	v
$l = 100$	$N = 14{,}580$	$n = 17{,}558$	15355	8,045
$l' = 1000$	$s = 94$	$n' = 1347{,}5$	15611	8,111

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
1	"	743,70	"	"	"	11	744,20	743,70	0,672	"	1488
3	743,79	743,70	0,121	"	16534	12	744,24	743,70	0,726	"	1515[illegible]
4	743,86	743,70	0,215	"	13953	13	744,28	743,70	0,779	"	1539[illegible]
5	743,91	743,70	0,282	"	14172	14	744,31	743,71	0,806	0,013	1612[illegible]
6	743,94	743,70	0,322	"	15501	15	744,40	743,75	0,873	0,067	1602[illegible]
7	743,98	743,70	0,376	"	15945	16	744,49	743,80	0,927	0,134	1617[illegible]
8	744,04	743,70	0,457	"	15318	17	744,56	743,80	1,021	0,134	1566[illegible]
9	744,08	743,70	0,510	"	15665	18	744,96	744,18	1,048	0,645	1621[illegible]
10	744,13	743,70	0,578	"	15573						
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											1551[illegible]
Vitesse du son.....											8,08[illegible]

$P_l = 14$ à 15 $\quad A = 0{,}0023$
$t = 23{,}5$ à $25{,}8$ à $27{,}7$

7. *Le même rompu.*

$d' = 20{,}987$ $\quad \varepsilon = 0{,}312$
$l = 100$ $\quad N = 10{,}448$ $\quad n = 24{,}502$ $\quad q = 16748$ $\quad v = 8{,}421$

FER (du Berry).

J'ai analysé ce fer d'après la méthode de M. Fuchs (Erdmann et Marchand, *Journal de Chimie pratique*, tome XVIII).

J'ai trouvé :

Fer.......	97,113
Carbone..	0,416
Silice.....	trace.

1. *Étiré.*

$d = 7{,}748$	$\varepsilon = 1{,}5043$		q	v
$l = 500$	$N = 31{,}423$	$n = 8{,}146$	18547	14,584
$l' = 1000$	$s = 51$	$n' = 2509{,}8$	19903	15,108

P	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
0	"	769,88	"	"	"	35	771,15	769,96	1,545	0,104	22647
5	770,09	769,88	0,273	"	18333	40	771,43	770,00	1,857	0,156	21538
10	770,22	769,88	0,441	"	22647	45	771,64	770,06	2,052	0,234	21930
15	770,46	769,88	0,753	"	19914	50	771,94	770,16	2,312	0,363	21629
20	770,64	769,88	0,987	"	20263	55	772,41	770,37	2,649	0,505	20760
25	770,82	769,88	1,221	"	20479	60	773,75	771,40	3,052	0,675	"
30	771,00	769,88	1,454	"	20625						
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											20972
Vitesse du son.....											15,508

$P_l = 32{,}5$ $A = 25{,}97$ $d' = 7{,}751$
$t = 61{,}2$ à $62{,}5$ à $65{,}1$

2. *Le même recuit.*

$d = 7{,}7574$	$\varepsilon = 1{,}5037$		q	v
$l = 500$	$N = 30{,}706$	$n = 8{,}337$	19410	14,913
$l' = 1000$	$s = 51$	$n' = 2509{,}8$	19926	15,108

P	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
0	"	784,08	"	"	"	25,0	785,29	784,43	1,096	0,446	22800
5	784,41	784,24	0,217	0,204	23067	30,4	796,70	795,34	1,710	14,361	17791
10	784,60	784,31	0,369	0,293	23067	33,8	804,76	803,23	1,905	24,423	17741
15	784,79	784,31	0,612	0,293	24510	37,3	815,15	813,42	2,127	37,420	17555
20	785,05	784,34	0,905	0,331	22093	42,32	832,01	829,81	2,651	58,323	"
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											20794
Vitesse du son.....											15,433

$P_l < 5$ $A = 0{,}109$
$t = 46{,}88$ à $50{,}25$

3. *Après la rupture.*

$d' = 7{,}7513$ $\varepsilon = 1{,}471$
$l = 400$ $N = 21{,}118$ $n = 12{,}122$ $q = 17538$ $v = 14{,}179$

ACIER FONDU.

L'analyse a donné :

Fer........	98,692
Manganèse.	trace.
Carbone....	1,495
Silice......	0,395

1. *Étiré.*

			q	v
$d = 7,717$	$\varepsilon = 1,5058$			
$l = 500$	$N = 31,540$	$n = 8,116$	18247	14,495
$l' = 1000$	$s = 51$	$n' = 2509,8$	19823	15,108

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
0	"	783,65*	"	"	"	45	785,58	783,78	2,296	"	195
5	783,88	783,67	"	"	"	50	785,82	783,78	2,602	"	192
10	784,20	783,73	0,535	"	18662	55	786,04	783,78	2,883	"	190
15	784,29	783,73	0,650	"	23053	60	786,20	783,86	2,985	0,100	200
20	784,56	783,79	0,995	"	20098	65	786,51	783,90	3,330	0,153	195
25	784,74	783,78	1,225	"	20412	70	786,80	783,96	3,623	0,229	193
30	785,02	783,78	1,582	"	18963	75	787,30	784,03	4,172	0,319	179
35	785,24	783,78	1,863	"	18790	80,2	789,55	786,09	4,402	3,013	182
40	885,33	783,78	1,977	"	20228						
							Moyenne des coefficients d'élasticité par l'allongement...				195
									Vitesse du son.....		15,0

* La verge était imparfaitement redressée ; les premiers allongements permanents ne sont dus qu'au redre
sement ; par cette raison les allongements ont été calculés sur la longueur qui s'établit après, et qui est 783,7

$P_l = 55$ à 60 $A = 0,003$ $t = 83,8$

2. *Le même recuit.*

			q	v
$d = 7,7188$	$\varepsilon = 1,507$			
$l = 500$	$N = 31,046$	$n = 8,2457$	18811	14,716
$l' = 1000$	$s = 51$	$n' = 2509,8$	19443	14,961

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
0	"	782,00	"	"	"	35	783,58	782,28	1,661	0,358	210
5	782,28	782,06	0,281	0,076	17784	40	783,83	782,32	1,928	0,409	207
10	782,52	782,07	0,575	0,089	17389	45	784,46	782,84	2,070	1,074	217
15	782,75	782,19	0,715	0,243	20960	50,2	786,81	784,72	2,663	3,478	188
20	782,91	782,19	0,920	0,243	21736	55,4	790,83	788,36	3,133	8,133	176
25	783,22	782,19	1,316	0,243	18992	60,6	793,59	790,53	3,871	10,902	"
30	783,34	782,28	1,354	0,358	22144						
							Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...				195
									Vitesse du son.....		15,0

$P_l < 5$ $A = 0,011$ $d' = 7,7092$ $t = 65,7$

II. *Expériences à la température de* 100 *degrés.*

PLOMB PUR ÉTIRÉ, RECUIT A 100 DEGRÉS.

$d = 11,075$

P	L′	L	a	a′	q
0,0	"	739,90	"	"	"
0,1	740,60	740,54	0,081	0,864	1234
0,3	744,62	744,51	0,148	6,225	2026
0,4	789,14	789,11	"	66,450	"
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					1630
Vitesse du son.....					3,616

$P_l < 0,1$ $A = 0,085$ $t = 0,54$

ÉTAIN PUR RECUIT A 100 DEGRÉS.

$d = 7,248$

P	L′	a + a′
0,0	893,43	"
0,1	894,45	1,141
0,2	898,89	6,111
0,3	910,59	19,654
0,4	936,19	47,861

$P_l < 0,1$ $A = 0,302$ $t = 0,85$

CADMIUM PUR RECUIT A 100 DEGRÉS.

La dilatation de ce métal n'étant pas connue, je l'ai déterminée aussi exactement que cela était possible avec mon appareil; j'ai trouvé la dilatation linéaire de 0° — 100° = 0,001187.

3. *Le même rompu.*

$d = 7{,}710$ $\varepsilon = 0{,}3043$
$l = 100$ $N = 6{,}480$ $n = 39{,}506$ $q = 16728$ $v = 14{,}193$

ACIER ALLEMAND.

Une forte barre d'acier allemand de 1 mètre de longueur et de 3 centimètres de largeur donna un son longitudinal correspondant à 2485,5 vibrations par seconde; ce son était encore sensiblement le même après que la lame avait été fortement aimantée.

MÉTAUX NON HOMOGÈNES.

ZINC DISTILLÉ.

Coulé dans du sable, le refroidissement s'opère lentement, et la cristallisation est très-distincte à l'intérieur des verges.

			q	v
$d = 7{,}134$	$\varepsilon = 4{,}346$			
$l = 400$	$N = 11{,}04$	$n = 23{,}188$	6778,4	9,188
$l' = 842$	$s = 67$	$n' = 1910{,}5$	7536,0	9,683

BISMUTH PUR COULÉ.

			q	v
$d = 9{,}822$	$\varepsilon = 5{,}109$			
$l = 218$	$N = 5{,}415$	$n = 47{,}276$	2473,0	4,731
$l' = 915$	$s = 129$	$n' = 992{,}7$	3290,0	5,455
	$t = 0{,}97$			

ANTIMOINE PUR COULÉ.

			q	v
$d = 6{,}641$	$\varepsilon = 5{,}098$			
$l = 416$	$N = 14{,}412$	$n = 17{,}763$	3144,0	6,486
$l' = 932{,}5$	$s = 89{,}5$	$n' = 2860{,}3$	4817,0	8,028
	$t = 0{,}65$ à $0{,}70$			

II. *Expériences à la température de 100 degrés.*

PLOMB PUR ÉTIRÉ, RECUIT A 100 DEGRÉS.

$d = 11,075$

P	L'	L	a	a'	q.
0,0	"	739,90	"	"	"
0,1	740,60	740,54	0,081	0,864	1234
0,3	744,62	744,51	0,148	6,225	2026
0,4	789,14	789,11	"	66,450	"
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					1630
Vitesse du son.....					3,616

$P_l < 0,1$ $A = 0,085$ $t = 0,54$

ÉTAIN PUR RECUIT A 100 DEGRÉS.

$d = 7,248$

P	L'	a + a'
0,0	893,43	"
0,1	894,45	1,141
0,2	898,89	6,111
0,3	910,59	19,654
0,4	936,19	47,861

$P_l < 0,1$ $A = 0,302$ $t = 0,85$

CADMIUM PUR RECUIT A 100 DEGRÉS.

La dilatation de ce métal n'étant pas connue, je l'ai déterminée aussi exactement que cela était possible avec mon appareil; j'ai trouvé la dilatation linéaire de $0° - 100°$ $= 0,001187$.

$a = 0{,}020$

P	L′	a + a′
0,0	710,90	"
0,5	711,09	0,267
1,0	713,54	5,331

$P_l < 0{,}5$ $A = 0{,}022$ $t = 2{,}6$

OR PUR RECUIT.

$d = 17{,}953$

P	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
0	"	760,10	"	"	"	"	"	"	"	"	"
2	760,22	760,08	0,184	"	5435	7	760,92	760,14	1,026	0,052	58
4	760,40	760,02	0,500	"	6000	8	761,22	760,18	1,368	0,105	51
5	760,53	760,12	0,540	0,26	"	9	761,42	760,23	1,565	0,171	51
6	760,87	760,14	0,961	0,052	5203	10	761,75	760,42	1,750	0,421	51
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											54
Vitesse du son.....											5,1

$P_l = 6$ $A = 0{,}0684$
$t = 12{,}6$

ARGENT PUR RECUIT.

$d = 10{,}245$

P	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
0	"	712,33	"	"	"	6	712,93	712,46	0,660	0,182	75
2	712,46	712,33	0,182	"	"	7	713,12	712,46	0,926	0,182	64
3	712,61	712,40	0,295	0,098	"	8	713,11	712,45	0,926	0,168	75
4	712,75	712,40	0,491	0,098	"	9	713,37	712,58	1,109	0,351	72
5	712,84	712,47	0,519	0,196	7701	10	713,68	712,78	1,263	0,632	71
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											72
Vitesse du son.....											7,9

$P_l < 3$ $A = 0{,}017$ $t = 14{,}0$

ZINC ORDINAIRE RECUIT A 200 DEGRÉS.

$d = 6,998$

P	L′	$a + a'$	P	L′	$a + a'$
0	661,11	″	4	664,40	4,976
1	661,19	0,121	5	669,10	12,100
2	661,60	0,741	6	674,01	19,512
3	662,72	2,435			

$P_l < 1$ $A = 0,152$ $t = 12,2$

PLATINE RECUIT.

$d = 21,027$

P	L′	L	a	a'	q	P	L′	L	a	a'	q
1	″	732,13	″	″	″	13	732,81	732,17	0,874	0,054	13728
5	732,50	732,13	0,560	″	″	15	732,90	732,17	0,997	0,054	14041
7	732,62	732,09	0,724	″	″	17	733,04	731,23	1,106	0,136	14462
9	732,55	732,09	0,669	″	″	19	733,54	732,63	1,243	0,683	14482
11	732,72	732,06	0,778	0,027	″						
							Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...				14178
										Vitesse du son.....	7,740

$P_l = 13$ $A = 0,003$ $t = 22,6$

CUIVRE RECUIT.

$d = 8,891$

P	L′	L	a	a'	q	P	L′	L	a	a'	q
0	″	684,28	″	″	″	8	693,53	692,99	0,779	12,727	10273
2	684,48	684,34	0,204	0,087	9776	12	714,57	713,62	1,331	42,874	9014
5	684,93	684.72	0,306	0,643	″	16	738,78	737,70	1,464	78,060	10246
							Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...				9827
										Vitesse du son.....	9,910

$P_l < 2$ $A = 0,250$ $t = 22,1$

FER RECUIT.

$d = 7{,}729$

[illegible]	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
[illegible]	″	743,01	″	″	″	20	744,01	743,36	0,874	0,471	22870
[illegible]	743,33	743,16	0,228	0,201	21861	25	744,17	743,31	1,157	0,403	21607
[illegible]	743,69	743,44	0,236	0,578	″	30	739,62	748,56	1,416	7,467	21185
[illegible]	743,87	743,36	0,686	0,471	21861	35	761,25	759,90	1,816	22,723	″
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											21877
Vitesse du son.....											15,859

$P_l < 5$ $A = 0{,}025$ $t = 51{,}1$

FIL DE FER ORDINAIRE.

$d = 7{,}543$

P	L′	L	a	q
30	872,74	871,53	1,388	21610
30	872,81	871,53	1,469	20427
30	839,09	837,84	1,492	20107
30	839,18	837,81	1,635	18346
30	839,05	837,76	1,540	19484
Moy. des coefficients d'élasticité d'après l'allongem...				19995
Vitesse du son....				15,347

ACIER FONDU RECUIT.

$d = 7{,}694$

[illegible]	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
0	″	752,04	″	″	″	25	753,18	752,23	1,262	0,252	19803
5	752,22	752,04	0,239	″	″	30	753,41	752,25	1,541	0,279	19461
0	752,52	752,09	0,571	0,066	″	35	754,49	753,08	1,874	1,382	18679
5	752,69	752,12	0,757	0,106	19803	40	754,70	753,03	2,219	1,315	18024
0	752,97	752,14	1,103	0,133	18132	50	755,12	753,16	2,604	1,488	19196
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											19014
Vitesse du son.....											14,819

$P_l < 10$

FIL D'ACIER RECUIT.

$d = 7,597$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
5	"	888,28	"	"	"	25	889,27	888,44	0,934	0,180	21465
10	888,47	888,28	0,213	"	"	30	889,45	888,25	1,351	0,000	"
15	888,64	888,32	0,360	0,045	"	35	889,54	888,29	1,407	0,011	21319
20	888,95	888,32	0,709	0,045	21150	40	890,73	889,27	1,643	1,115	21295
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											21292
Vitesse du son.....											15,781

$P_l = 15$ $A = 0,0025$ $t = 59,1$

FIL D'ACIER RECUIT AU BLEU.

$d = 7,410$

P	L′	L	*a*	*q*
22,5	829,46	828,43	1,243	18096
22,5	803,44	802,44	1,246	18055
22,5	858,94	856,98	1,120	20085
22,5	858,85	856,87	1,144	19673
Moy. des coefficients d'élasticité d'après l'allongement..				18977
Vitesse du son....				15,085

III. *Expériences à la température de 200 degrés.*

OR RECUIT.

$d = 17,873$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
1	"	770,90	"	"	"	5	772,08	771,52	0,726	0,804	5507
2	771,06	770,93	0,168	"	5931	6	773,77	773,09	0,879	0,841	5684
3	771,19	771,54	0,389	"	5141	7	789,90	788,98	1,166	23,453	5146
4	771,82	771,52	0,363	0,830	"	8	814,21	813,19	1,255	54,857	"
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											5482
Vitesse du son.....											5,221

$P < 4$ $A = 0,140$ $t = 12,06$

ARGENT RECUIT.

$d = 10{,}187$

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
1	"	740,57	"	"	"	6	748,34	747,74	0,802	9,681	6231
2	740,69	740,57	0,162	"	6172	7	748,56	747,87	0,923	9,857	6502
4	741,31	741,18	0,175	0,553	"	8	754,52	753,66	1,141	17,675	6134
5	747,79	747,40	0,522	9,222	"	9	760,86	759,97	1,171	26,195	6831
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement....											6374
Vitesse du son....											7,456

$P_l = 3$ à 4 $A = 0{,}176$ $t = 14{,}0$

ZINC RECUIT.

$d = 6{,}936$

P	L	a + a'	P	L'	a + a'
0	650,16	"	"	"	"
1	650,30	0,215	4	655,40	8,059
2	650,65	0,753	5	671,68	33,100
3	651,48	2,030	6	695,80	70,198

$P_l < 1$ $A = 0{,}154$ $t = 7{,}27$

PLATINE RECUIT.

$d = 20{,}969$

P	L'	L	a	a'	q	P	L'	L	a	a'	q
1	"	724,08	"	"	"	9	724,51	724,08	0,594	"	1346
3	724,26	724,09	0,234	"	"	11	724,55	724,08	0,649	"	1540
5	724,32	724,08	0,331	"	12021	13	725,35	724,54	1,119	0,635	1072
7	724,41	724,08	0,456	"	13158	17	728,38	727,15	1,230	4,240	1300
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											1296
Vitesse du son...											7,41

$P_l = 11$ à 13 $A = 0{,}005$ $t = 19{,}7$

CUIVRE RECUIT.

$d = 8{,}840$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0,00	"	715,90	"	"	"	8,09	725,10	724,29	1,118	11,991	7236
1,00	717,09	716,91	"	1,410	"	12,50	747,06	745,89	1,568	41,900	7970
3,00	716,95	716,91	"	1,410	"	17,59	788,99	787,29	2,159	99,710	8148
5,00	717,71	717,24	0,656	1,871	7617	20,00	894,40	892,26	2,398	197,468	8339
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											7862
Vitesse du son.....											8,890

$P_l < 1$ $A = 0{,}250$

FER RECUIT.

$d = 7{,}696$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0	"	716,12	"	"	"	25	718,92	717,96	1,337	2,569	18697
5	716,57	716,30	0,377	0,251	"	30	729,81	728,36	1,990	17,090	15070
15	716,97	716,40	0,796	0,391	18847	35	737,40	735,97	1,943	27,716	18014
20	717,18	716,40	1,089	0,391	18364	40	750,26	748,52	2,324	45,240	17207
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											17700
Vitesse du son.....											14,295

$P_l < 5$ $A = 0{,}0614$ $t = 46{,}9$

ACIER FONDU RECUIT.

$d = 7{,}669$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*	P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0	"	767,63	"	"	"	20	768,81	767,90	1,185	0,352	16877
5	768,70	767,63	0,482	"	"	30	769,12	767,90	1,589	0,352	18882
10	768,19	767,79	0,521	0,208	"	40	769,64	767,97	2,136	0,443	18729
15	768,62	767,96	0,859	0,430	17452	50	770,91	768,74	2,826	1,446	17693
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											17926
Vitesse du son.....											14,412

$P_l < 10$

FIL D'ACIER RECUIT.

$d = 7{,}573$

P	L′	L	a	a′	q	P	L′	L	a	a′	q
5	″	704,36	″	″	″	25	705,16	704,48	0,965	0,170	2071
10	704,70	704,46	0,340	0,142	″	30	705,37	704,51	1,221	0,213	2047
15	704,79	704,48	0,440	0,170	″	35	705,66	704,55	1,576	0,269	1903
20	705,05	704,46	0,837	0,142	17908	40	720,98	719,60	1,919	21,635	1825
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement...											1927
Vitesse du son.....											15,04

$P_l < 20 \qquad A = 0{,}025 \qquad t = 50{,}9$

IV. *Expériences à basse température.*

Quoique j'eusse déjà déterminé les coefficients d'élasticité à la température ordinaire, j'étais pourtant obligé de les prendre de nouveau avec les mêmes charges qu'aux basses températures; car les différences qu'il s'agit ici de constater ne sont pas grandes; elles ne portent que sur le deuxième chiffre. Or, en opérant avec différents points, on trouve déjà des différences du même ordre. Ces expériences comparatives étaient d'autant plus indispensables que les fils employés n'étaient plus les mêmes que ceux qui avaient servi précédemment.

Nom du métal.	d à 10 deg.	d à −15°.	ε	Température.	P	L′	L	a	q	Moy.	v
Or........	18,889	″	0,093	10,0	12,0	793,45	792,34	1,401	8566		
	″	″	″	″	″	793,48	792,36	1,413	8489	8603	6,3
	″	″	″	″	″	796,31	795,23	1,358	8836		
	″	″	″	″	″	796,44	795,32	1,408	8521		
	″	18,896	″	−15,0	″	821,01	819,97	1,268	9461		
	″	″	″	″	″	831,55	830,49	1,276	9402	9351	6,6
	″	″	″	−13,0	16,0	832,71	831,28	1,741	9189		
Argent....	10,458	″	0,338	10,0	14,5	733,93	732,49	1,966	7376		
	″	″	″	″	″	733,98	732,55	1,952	7428	7411	7,9
	″	″	″	″	″	729,31	727,89	1,951	7429		

En comparant la première colonne à la seconde, on voit que l'effet de l'étirage n'est pas le même sur tous les métaux; les uns se condensent, les autres se dilatent. En effet, l'étirage se compose de deux actions différentes : l'une qui tend à diminuer la densité par l'effort de traction, tandis que l'autre tend à l'augmenter par la compression latérale; ce dernier effort prédomine dans la plupart des métaux.

Le recuit ramène les fils sensiblement à la même densité qu'ils avaient à l'état fondu; il s'opère donc une dilatation; le plomb, le zinc, le fer et l'acier en gros fils font exception, ils ont éprouvé une légère condensation.

La troisième colonne montre que la traction sans compression latérale produit une diminution de densité sur les métaux étirés; mais cela n'a plus lieu pour les métaux recuits, qui se condensent, pour la plupart, par l'allongement.

II. — *Tableau des limites d'élasticité et des allongements maxima.*

NOMS DES MÉTAUX.	LIMITES D'ÉLASTICITÉ			ALLONGEMENTS MAXIMA		
	à 15° à 20°	à 100°.	à 200°.	à 15° à 20°.	à 100°.	à 200°.
Plomb coulé.....	< 0,05	"	"	0,040	"	"
étiré......	0,25	< 0,1	"	0,243	"	"
recuit.....	0,20	< 0,1	"	0,614	0,085	"
Étain étiré......	0,4 0,5	"	"	0,430	"	"
recuit....	0,2	< 0,1	"	0,230	0,302	"
Cadmium étiré...	0,12	"	"	0,446	"	"
recuit.....	< 0,1	< 0,1	"	0,412	0,022	"
Or étiré.........	13,5	"	"	0,0008	"	"
recuit........	3	6	< 4	0,046	0,068	0,150
Argent étiré	11,0 11,5	"	"	0,0045	"	"
recuit....	2,5 3,0	< 3	< 4	0,168	0,017	0,176
Zinc étiré.... ...	0,75	"	"	0,505	"	"
recuit	1,0	< 1	< 1	0,270	0,152	0,154
coulé.......	3,0 3,5	"	"	0,0015	"	"
Palladium étiré..	18	"	"	0,0002	"	"
recuit.	< 5	"	"	0,205	"	"
Cuivre étiré	12	"	"	0,003	"	"
recuit....	< 3	< 2	< 1	0,220	0,250	0,250
Platine étiré.....	26	"	"	0,0009	"	"
recuit....	14,5	13	11,12	0,0023	0,003	0,005
Fer étiré.........	32,5	"	"	0,026	"	"
recuit	< 5	< 5	< 5	0,109	0,025	0,061
Acier fondu étiré.	55,60	"	"	0,003	"	"
recuit.	< 5	< 10	< 10	0,011	"	"
Fil d'acier étiré ..	42,5 45	"	"	0,0006	"	"
recuit..	15	10	< 10	0,0044	0,0025	0,025

Je ferai encore remarquer que l'action du froid ne paraît pas être toujours passagère; l'augmentation de densité semble persister encore en partie après que le métal est revenu à la première température; c'est, du moins, ce qui résulte de quelques expériences que j'ai faites à cet effet.

Un fil de cuivre de la densité 8,902 à 7 degrés fut étiré à la température ordinaire; après avoir passé par quatre trous de la filière, il avait la densité 8,906; mais, lorsque l'étirage se fit dans un mélange réfrigérant, de sorte que la filière et le fil furent constamment maintenus à la température de — 15 degrés, le fil, après avoir passé par le même nombre de trous, avait acquis la densité 8,925 à 7 degrés. Le simple refroidissement jusqu'à — 20 degrés fit monter la densité de 8,906 à 8,927. J'ai observé la même chose sur le platine. Il paraît donc que les basses températures produisent un effet permanent analogue à celui du recuit, mais en sens opposé. Pourtant, il faudrait opérer à des températures beaucoup plus basses encore, avant de pouvoir énoncer ce fait d'une manière positive et générale.

IX. — Les résultats de toutes ces expériences peuvent se résumer dans les tableaux suivants :

I. — *Tableau des poids spécifiques à 12 à 13 degrés.*

NOM DU MÉTAL.	FONDU.	ÉCROUI ET ÉTIRÉ — avant l'allongement.	ÉCROUI ET ÉTIRÉ — après la rupt.	ÉCROUI, ÉTIRÉ ET RECUIT — avant l'allongement.	ÉCROUI, ÉTIRÉ ET RECUIT — après la rupt.
Plomb	11,215	11,169	11,170	11,232	11,292
Étain	7,285	7,313	7,266	7,290	7,292
Cadmium	8,605	8,665	8,553	8,520	8,541
Argent	10,366	10,369	10,320	10,304	10,193
Or	19,407	18,514	18,858	18,035	19,186
Zinc du commerce	6,938	7,008	6,917	7,060	"
Zinc distillé	7,134 7,146	"	"	"	"
Palladium	"	11,359	"	11,225	"
Platine	"	21,166 21,275	20,987	20,753 21,207	21,029
Cuivre	8,729	8,933	8,862	8,936	8,890
Fer (du Berry)	"	7,748	7,740	7,757	7,751
Fil de fer ordinaire	"	7,553	"	"	"
Acier fondu	"	7,717	"	7,719	7,709
Fil d'acier anglais	"	7,718	"	7,622	7,710
Fil d'acier recuit au bleu	"	"	"	7,420	"
Bismuth	9,882	"	"	"	"
Antimoine	6,641	"	"	"	"

En comparant la première colonne à la seconde, on voit que l'effet de l'étirage n'est pas le même sur tous les métaux; les uns se condensent, les autres se dilatent. En effet, l'étirage se compose de deux actions différentes : l'une qui tend à diminuer la densité par l'effort de traction, tandis que l'autre tend à l'augmenter par la compression latérale; ce dernier effort prédomine dans la plupart des métaux.

Le recuit ramène les fils sensiblement à la même densité qu'ils avaient à l'état fondu; il s'opère donc une dilatation; le plomb, le zinc, le fer et l'acier en gros fils font exception, ils ont éprouvé une légère condensation.

La troisième colonne montre que la traction sans compression latérale produit une diminution de densité sur les métaux étirés; mais cela n'a plus lieu pour les métaux recuits, qui se condensent, pour la plupart, par l'allongement.

II.—***Tableau des limites d'élasticité et des allongements maxima.***

NOMS DES MÉTAUX.	LIMITES D'ÉLASTICITÉ			ALLONGEMENTS MAXIMA		
	à 15° à 20°.	à 100°.	à 200°.	à 15° à 20°.	à 100°.	à 200°.
Plomb coulé.....	< 0,05	"	"	0,040	"	"
étiré......	0,25	< 0,1	"	0,243	"	"
recuit. ...	0,20	< 0,1	"	0,614	0,085	"
Étain étiré......	0,4 0,5	"	"	0,430	"	"
recuit....	0,2	< 0,1	"	0,230	0,302	"
Cadmium étiré...	0,12	"	"	0,446	"	"
recuit.....	< 0,1	< 0,1	"	0,412	0,022	"
Or étiré.........	13,5	"	"	0,0008	"	"
recuit.......	3	6	< 4	0,046	0,068	0,150
Argent étiré	11,0 11,5	"	"	0,0045	"	"
recuit....	2,5 3,0	< 3	< 4	0,168	0,017	0,176
Zinc étiré.... ...	0,75	"	"	0,505	"	"
recuit	1,0	< 1	< 1	0,270	0,152	0,154
coulé.......	3,0 3,5	"	"	0,0015	"	"
Palladium étiré..	18	"	"	0,0002	"	"
recuit.	< 5	"	"	0,205	"	"
Cuivre étiré	12	"	"	0,003	"	"
recuit....	< 3	< 2	< 1	0,220	0,250	0,250
Platine étiré.....	26	"	"	0,0009	"	"
recuit....	14,5	13	11,12	0,0023	0,003	0,005
Fer étiré.........	32,5	"	"	0,026	"	"
recuit	< 5	< 5	< 5	0,109	0,025	0,061
Acier fondu étiré.	55,60	"	"	0,003	"	"
recuit.	< 5	< 10	< 10	0,011	"	"
Fil d'acier étiré ..	42,5 45	"	"	0,0006	"	"
recuit..	15	10	< 10	0,0044	0,0025	0,025

J'ai pris pour limite d'élasticité, en suivant l'exemple de plusieurs auteurs, le poids qui produit un allongement permanent de 0,00005 par unité de longueur. Cette détermination est arbitraire, car on peut trouver des allongements permanents aussi petits que l'instrument peut les mesurer. J'ai opéré avec beaucoup de lenteur, surtout sur l'argent, l'or, le cuivre et le platine, et je n'ai augmenté les poids que de très-petites quantités à la fois. Je n'ai trouvé alors ni sauts ni saccades dans les allongements; ils croissent, au contraire, d'une manière continue, dès qu'ils sont devenus mesurables, ce dont on peut se convaincre en parcourant les colonnes *a* de mes expériences. Les allongements permanents sont, en outre, des fonctions inconnues du temps pendant lequel le poids a agi; tel poids qui ne produit pas d'allongement permanent mesurable, quand il n'agit que peu de temps, en produira un après une action assez prolongée. Il n'est pas probable que la même chose n'ait pas lieu pour les allongements plus petits que 0,00001 de l'unité de longueur, quoique nos instruments ne puissent pas les mesurer. On peut donc dire que les nombres exprimant les limites d'élasticité doivent diminuer à mesure que les instruments de mesure se perfectionneront, et qu'on laissera agir les poids pendant plus de temps.

Du reste, on voit que le recuit diminue très-considérablement les limites d'élasticité, sans qu'il y ait une relation constante entre la limite d'élasticité du métal recuit et celle du métal non recuit. La limite d'élasticité des métaux recuits ne change pas considérablement par l'élévation de température à 200 degrés.

III. — *Tableau des résistances à la rupture, à 15 à 20 degrés.*

NOMS DES MÉTAUX.	RUPTURE lente.	RUPTURE SUBITE.	A 100 DEGRÉS.	A 200 DEGRÉS.
Plomb coulé........	1,25	2,21	"	"
étiré........	2,07	2,36	"	"
recuit.......	1,80	2,04	0,54	"
Étain coulé........	3,40	4,16	"	"
étiré........	2,45	2,94 3,00	"	"
recuit.......	1,70	3,57 3,62	0,85	"
Cadmium étiré......	2,24	"	"	"
recuit.....	"	4,81	2,60	"
Or étiré...........	27,00	26,6 28,4	"	"
recuit..........	10,08	11,0 11,1	12,60	12,06
Argent étiré........	29,00	29,6	"	"
recuit.......	16,02	16,3 16,5	14,00	14,00
Zinc distillé coulé...	1,50	"	"	"
ordin. étiré ...	12,80	15,77	"	"
recuit ..	"	14,40	12,20	7,27
Palladium étiré.....	"	27,20	"	"
recuit....	27,40	"	"	"
Cuivre étiré.......	40,30	41,00	"	"
recuit......	30,54	31,55 31,68	22,10	"
Platine étiré.......	34,10	35,00	"	"
recuit......	23,50	25,8 27,7	22,60	19,70
Fer étiré..........	61,10	62,5 65,1	"	"
recuit.........	46,88	50,25	51,10	46,90
Acier fondu étiré....	"	83,80	"	"
recuit ..	65,70	"	"	"
Fil d'acier étiré....	70,00	85,9 99,1	"	"
recuit...	40,00	53,90	59,10	50,90
Antimoine coulé....	"	0,65 0,70	"	"
Bismuth coulé......	"	0,97	"	"

On voit que le recuit diminue très-considérablement la résistance à la rupture, en même temps qu'il fait grandir les allongements maxima. L'élévation de température, jusqu'à 200 degrés, ne change pas sensiblement ces quantités.

Les valeurs de ces quantités reposent, pour ainsi dire, sur la non-homogénéité des métaux soumis à l'expérience, car un fil parfaitement homogène doit s'effiler à l'infini, ou bien, quand les molécules ont atteint une telle distance qu'en les écartant encore, on rende la résultante des forces moléculaire inférieure à la charge employée, il ne doit pas se rompre en un endroit, mais tomber tout entier en poudre. Ces données peuvent donc être d'une grande valeur pratique, mais elles ne sont pas aptes à nous éclairer sur la nature des forces moléculaires.

IV. — *Tableau des coefficients d'élasticité et des vitesses du son à 15 à 20 degrés.*

NOMS DES MÉTAUX.	COEFFICIENTS D'ÉLASTICITÉ d'après			VITESSES DU SON d'après			POIDS spécifiq.
	les vibrat. longit.	les vibrat. transv.	l'allongement.	les vibrat. longit.	les vibrat. transv.	l'allongement.	
Plomb coulé	1993,4	1985,2	1775,0	3,974	3,966	3,561	11,215
étiré	2278,0	1781,2	1803,0	4,257	3,764	3,787	11,169
recuit.....	2146,0	1854,2	1727,5	4,120	3,841	3,697	11,232
rompu....	〃	1788,6	〃	〃	3,749	〃	11,308
Étain étiré......	4006,0	3839,7	〃	7,480	6,829	〃	7,313
recuit	4418,0	3703,4	〃	7,338	6,719	〃	7,290
ordin. coulé.	4643,0	4172,0	〃	7,465	7,076	〃	7,404
étiré	4564,0	4148,0	〃	7,401	7,086	〃	7,342
rompu....	〃	3918,0	〃	〃	6,909	〃	7,293
Cadmium étiré...	6090,3	5424,0	〃	7,903	7,456	〃	8,665
recuit..	4241,0	5313,0	〃	6,651	7,444	〃	8,520
rompu .	〃	4084,0	〃	〃	6,518	〃	8,541
Or étiré........	8599,0	8644,6	8131,5	6,424	6,441	6,247	18,514
recuit	6372,0	5989,0	5584,6	5,603	5,432	5,245	18,035
rompu	〃	5833,0	〃	〃	5,212	〃	19,077

ment supérieures ; le fer seul paraît faire une exception. Cette différence prouve qu'il y a réellement de la chaleur développée dans les vibrations longitudinales et transversales, qui produit une accélération de vitesse dans les solides comme dans les gaz. Le son est donc dû aux ondes avec condensation, et l'on pourra se servir du rapport entre la vitesse réelle du son et celle que l'on déduit de l'allongement, pour trouver le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante, à la capacité sous volume constant. M. Duhamel (1) a donné la formule exacte au moyen de laquelle on peut trouver ce rapport.

Soient v' la vitesse réelle du son trouvée par les vibrations longitudinales, v la vitesse théorique, et k le rapport de la capacité sous pression constante, à celle sous volume constant, on a

$$k = 1,8\frac{v'^2}{v^2} - 0,8.$$

On en déduit les nombres suivants :

Noms des métaux.		Rapport des deux capacités à 15 à 20°.
Plomb	coulé	1,4417
	étiré	1,2718
	recuit	1,4356
Argent	étiré	1,0524
	recuit	1,0257
Or	étiré	1,1035
	recuit	1,2540
Zinc	distillé coulé	1,0628
	ordinaire étiré	1,1690
Cuivre	étiré	1,0158
	recuit	1,1595
	étiré	1,0128
	recuit	1,0106
Acier fondu	étiré	1,0252
	recuit	1,0245
Fil d'acier	étiré	1,0605
	recuit	1,2001

(1) *Journal de l'École Polytechnique*, cahier XXV, page 19.

On voit que ce rapport est généralement plus fort pour les métaux recuits. La différence de capacité entre les métaux écrouis et recuits, observée par M. Regnault, est peut-être due au changement de ce rapport.

On trouve les capacités sous volume constant, en divisant les capacités connues sous pression constante, par les nombres ci-dessus. Mais les produits qu'on obtient en les multipliant par les poids atomiques offrent des différences notables. Il paraît donc que les vitesses obtenues par nos procédés ne sont pas encore assez exactes pour pouvoir servir à cette correction; il faudra, à cet effet, expérimenter sur des verges assez longues pour qu'on puisse facilement compter leurs vibrations longitudinales.

Le coefficient d'élasticité est une donnée qui peut servir de base aux calculs. Il s'obtient par des expériences précises, variées et presque instantanées; il est vrai que l'imparfaite homogénéité des corps doit avoir une certaine influence sur sa valeur; mais si cette cause d'erreur était d'une grande importance, elle ne pourrait modifier de la même quantité, et dans le même sens, les résultats obtenus par trois méthodes différentes. L'accord entre ces nombres prouve donc qu'on pourra s'en servir comme d'un premier degré d'approximation, en négligeant les petites différences d'élasticité et de densité qui ont lieu à l'intérieur des substances mêmes non cristallisées.

Quant à l'influence de la chaleur, les tableaux V et VI font voir que les coefficients d'élasticité décroissent d'une manière continue depuis — 15 degrés jusqu'à 200 degrés. Toutefois, le fer et l'acier se comportent d'une manière tout à fait différente. Leur élasticité augmente, au lieu de diminuer, depuis — 15 degrés jusqu'à 100 degrés; mais à 200 degrés elle est non-seulement moindre qu'à 100 degrés, mais quelquefois même plus petite qu'à la température ordinaire. Cette marche irrégulière appartient-elle essentiellement au métal lui-même, ou bien faut-il l'attribuer aux

ment supérieures ; le fer seul paraît faire une exception. Cette différence prouve qu'il y a réellement de la chaleur développée dans les vibrations longitudinales et transversales, qui produit une accélération de vitesse dans les solides comme dans les gaz. Le son est donc dû aux ondes avec condensation, et l'on pourra se servir du rapport entre la vitesse réelle du son et celle que l'on déduit de l'allongement, pour trouver le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante, à la capacité sous volume constant. M. Duhamel (1) a donné la formule exacte au moyen de laquelle on peut trouver ce rapport.

Soient v' la vitesse réelle du son trouvée par les vibrations longitudinales, v la vitesse théorique, et k le rapport de la capacité sous pression constante, à celle sous volume constant, on a

$$k = 1,8\frac{v'^2}{v^2} - 0,8.$$

On en déduit les nombres suivants :

Noms des métaux.		Rapport des deux capacités à 15 à 20°.
Plomb	coulé	1,4417
	étiré	1,2718
	recuit	1,4356
Argent	étiré	1,0524
	recuit	1,0257
Or	étiré	1,1035
	recuit	1,2540
Zinc	distillé coulé	1,0628
	ordinaire étiré	1,1690
Cuivre	étiré	1,0158
	recuit	1,1595
	étiré	1,0128
	recuit	1,0106
Acier fondu	étiré	1,0252
	recuit	1,0245
Fil d'acier	étiré	1,0605
	recuit	1,2001

(1) *Journal de l'École Polytechnique*, cahier XXV, page 19.

On voit que ce rapport est généralement plus fort pour les métaux recuits. La différence de capacité entre les métaux écrouis et recuits, observée par M. Regnault, est peut-être due au changement de ce rapport.

On trouve les capacités sous volume constant, en divisant les capacités connues sous pression constante, par les nombres ci-dessus. Mais les produits qu'on obtient en les multipliant par les poids atomiques offrent des différences notables. Il paraît donc que les vitesses obtenues par nos procédés ne sont pas encore assez exactes pour pouvoir servir à cette correction ; il faudra, à cet effet, expérimenter sur des verges assez longues pour qu'on puisse facilement compter leurs vibrations longitudinales.

Le coefficient d'élasticité est une donnée qui peut servir de base aux calculs. Il s'obtient par des expériences précises, variées et presque instantanées; il est vrai que l'imparfaite homogénéité des corps doit avoir une certaine influence sur sa valeur ; mais si cette cause d'erreur était d'une grande importance, elle ne pourrait modifier de la même quantité, et dans le même sens, les résultats obtenus par trois méthodes différentes. L'accord entre ces nombres prouve donc qu'on pourra s'en servir comme d'un premier degré d'approximation, en négligeant les petites différences d'élasticité et de densité qui ont lieu à l'intérieur des substances mêmes non cristallisées.

Quant à l'influence de la chaleur, les tableaux V et VI font voir que les coefficients d'élasticité décroissent d'une manière continue depuis — 15 degrés jusqu'à 200 degrés. Toutefois, le fer et l'acier se comportent d'une manière tout à fait différente. Leur élasticité augmente, au lieu de diminuer, depuis — 15 degrés jusqu'à 100 degrés ; mais à 200 degrés elle est non-seulement moindre qu'à 100 degrés, mais quelquefois même plus petite qu'à la température ordinaire. Cette marche irrégulière appartient-elle essentiellement au métal lui-même, ou bien faut-il l'attribuer aux

substances étrangères qui l'accompagnent, telles que le carbone, les silicates, etc.? c'est ce qu'il ne serait guère possible de décider actuellement.

X. — Plusieurs géomètres ont trouvé des expressions pour le coefficient d'élasticité, expressions dans lesquelles les forces moléculaires entrent comme des fonctions inconnues du rayon d'activité des molécules. Pour cela, on regarde les corps comme des assemblages de molécules très-petites par rapport aux distances qui les séparent, liées entre elles par une force attractive, et tenues à distance par la répulsion de la chaleur ou par toute autre force répulsive. La résultante de ces deux forces est une fonction inconnue de la distance, mais qui décroît très-rapidement, et qui devient infiniment petite dès que la distance acquiert une grandeur sensible. On suppose, en outre, que le rayon d'activité est un très-grand multiple de la distance moyenne de deux molécules. En partant de ces suppositions, Poisson a été conduit à la formule

$$\frac{\mathrm{N}}{\delta} = \frac{2\pi}{3} \sum_{r=\alpha}^{r=\infty} \frac{r^5}{\alpha^5} \frac{d\frac{1}{r}fr}{dr}.$$

Dans cette formule, N est une force constante, normale à la surface du corps, δ la dilatation ou la contraction proportionnelle linéaire qu'elle produit, r le rayon d'activité d'une molécule, α l'intervalle moyen de deux molécules voisines, et fr la fonction par laquelle on suppose exprimée la loi de la résultante moléculaire.

Or, dans les expériences ordinaires, la force n'agit que sur les deux extrémités du prisme, et si l'on appelle q le rapport de la force à la contraction ou dilatation linéaire produite, ce rapport est la moitié du précédent ; on a donc

$$q = \frac{\pi}{3} \sum_{r=\alpha}^{r=\infty} \frac{r^5}{\alpha^5} \frac{d\frac{1}{r}fr}{dr};$$

q est le coefficient d'élasticité donné par l'expérience.

Pour trouver la valeur de α pour chaque métal, supposons que les poids relatifs des molécules des corps chimiquement simples soient exprimés par leurs poids atomiques. On sait combien cette hypothèse est devenue probable par la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques, et par les travaux de M. Regnault. MM. Avogrado et Baudrimont ont cherché à démontrer, depuis, que les équivalents déduits de la chaleur spécifique sont la vraie expression du poids des molécules (1). Soient S le poids spécifique d'un corps simple, A le poids de sa molécule, α la distance moyenne relative de ses molécules, on aura

$$\alpha = \left(\frac{S}{A}\right)^{-\frac{1}{3}}.$$

Le tableau suivant contient les métaux rangés d'après la valeur de α; pour q j'ai pris la valeur qui résulte de l'allongement. Dans le cas où l'on ne peut pas déterminer le coefficient par l'allongement, comme sur le cadmium et l'étain, et sur tous les métaux en général après la rupture, je me suis servi du coefficient qui résulte des vibrations transversales. Ces nombres, quoique un peu trop élevés à cause de la chaleur développée, peuvent pourtant servir au degré d'approximation de ce calcul.

(1) Pour les métaux sur lesquels j'ai travaillé, ces équivalents coïncident avec les équivalents chimiques, excepté l'argent, pour l'atome duquel j'ai pris le nombre 675,803, conformément aux recherches de M. Regnault. J'ai, en outre, égalé le poids atomique de l'acier à celui du fer, en négligeant la différence chimique de ces deux substances.

inverse du carré des distances, et que, pour la température ordinaire, elle décroît, dans un rapport peu différent, de la raison inverse de la cinquième puissance des distances.

Examinons maintenant les résultats des expériences à température élevée.

Nom du métal.	Températ.	S	A	log α	q	log $q\,\alpha'$
Plomb......	100	11,075	1249,498	0,689256	1630	8,03694
Or.........	100	17,953	1243,013	0,613447	5408	8,02717
Id.....	200	17,873	"	0,614093	5482	8,03759
Argent.....	100	10,245	675,803	0,606437	7274	8,10683
Id.....	200	10,187	"	0,607257	6374	8,05521
Cuivre.....	100	8,891	395,695	0,549473	9827	7,83873
Id.....	200	8,840	"	0,550307	7862	7,74768
Platine.....	100	21,027	1233,499	0,589453	14178	8,27779
Id....	200	20,969	"	0,589853	12964	8,24171
Fer........	100	7,729	339,205	0,547449	21877	8,17213
Id...	200	7,696	"	0,548065	17700	8,08443
Acier fondu.	100	7,694	"	0,548105	19014	8.11580
Id.....	200	7,669	"	0,548575	17926	8,09350
Fil d'acier...	100	7,597	"	0,549942	21292	8,17781
Id.....	200	7,573	"	0,550399	19278	8,13786

En comparant ces nombres avec ceux du tableau précédent, on verra que l'élasticité diminue par l'accroissement de température, dans un rapport plus grand que cela ne devrait être, en vertu de la seule dilatation. Mais il faudra des expériences faites sur une plus grande échelle pour exprimer l'élasticité des métaux en fonction de leur température.

Quant aux expériences à basses températures, il serait inutile de les prendre en calcul; les différences de densité et d'élasticité sont trop petites pour pouvoir conduire à un résultat quelconque.

Je n'ajouterai qu'une remarque : les métaux doivent propager le son d'autant mieux, quant à son intensité, que

On voit d'abord que, pour un même métal, toutes les circonstances qui diminuent les valeurs de α font grandir celles de q, et qu'en outre les métaux se suivent en ordre inverse, par rapport à α et par rapport à q, c'est-à-dire que les coefficients d'élasticité des différents métaux sont d'autant plus grands que les molécules sont plus rapprochées. Le platine seul fait exception; d'après sa valeur de α, il devrait avoir un coefficient d'élasticité plus petit que le cuivre; cette anomalie s'explique peut-être par sa plus grande homogénéité produite par le traitement mécanique qu'il subit pour devenir compacte.

La sixième colonne contient les valeurs de $\log q\alpha^7$; j'ai trouvé, par tâtonnement, que ce produit est presque constant pour un même métal. La dernière colonne enfin contient le logarithme de la moyenne des valeurs de $q\alpha^7$ pour chaque métal.

Cette moyenne est encore sensiblement la même pour le plomb, le cadmium, l'argent, l'or, le zinc, le palladium, le fer et l'acier; mais sa valeur est plus basse pour le cuivre, plus élevée pour l'étain et le platine.

Si la valeur de $q\alpha^7$ était sensiblement constante pour tous les métaux, on aurait généralement

$$C\alpha^{-2} = \frac{\pi}{3} \sum_{r=\alpha}^{r=\infty} r^5 \frac{d\,\frac{1}{r}fr}{dr},$$

ce qui, en comprenant dans C toutes les parties constantes, conduirait à la fonction $fr = r^{-5}$.

Mais les résultats de l'expérience ne permettent pas de tirer cette conclusion; on verra en outre tout à l'heure, par les expériences à température élevée, que la fonction résultante moléculaire doit aussi contenir la température.

On est donc seulement autorisé à conclure que la fonction fr décroît en effet, comme on le suppose, dans les calculs beaucoup plus rapidement que suivant la raison

inverse du carré des distances, et que, pour la température ordinaire, elle décroît, dans un rapport peu différent, de la raison inverse de la cinquième puissance des distances.

Examinons maintenant les résultats des expériences à température élevée.

Nom du métal.	Températ.	S	A	log α	q	log q α'
Plomb......	100	11,075	1249,498	0,689256	1630	8,03694
Or.........	100	17,953	1243,013	0,613447	5408	8,02717
Id.....	200	17,873	"	0,614093	5482	8,03759
Argent.....	100	10,245	675,803	0,606437	7274	8,10683
Id.....	200	10,187	"	0,607257	6374	8,05521
Cuivre.....	100	8,891	395,695	0,549473	9827	7,83873
Id.....	200	8,840	"	0,550307	7862	7,74768
Platine.....	100	21,027	1233,499	0,589453	14178	8,27779
Id....	200	20,969	"	0,589853	12964	8,24171
Fer........	100	7,729	339,205	0,547449	21877	8,17213
Id....	200	7,696	"	0,548065	17700	8,08443
Acier fondu.	100	7,694	"	0,548105	19014	8.11580
Id.....	200	7,669	"	0,548575	17926	8,09350
Fil d'acier...	100	7,597	"	0,549942	21292	8,17781
Id.....	200	7,573	"	0,550399	19278	8,13786

En comparant ces nombres avec ceux du tableau précédent, on verra que l'élasticité diminue par l'accroissement de température, dans un rapport plus grand que cela ne devrait être, en vertu de la seule dilatation. Mais il faudra des expériences faites sur une plus grande échelle pour exprimer l'élasticité des métaux en fonction de leur température.

Quant aux expériences à basses températures, il serait inutile de les prendre en calcul; les différences de densité et d'élasticité sont trop petites pour pouvoir conduire à un résultat quelconque.

Je n'ajouterai qu'une remarque : les métaux doivent propager le son d'autant mieux, quant à son intensité, que

leurs molécules sont plus rapprochées; cette propriété offrirait donc un second moyen pour éprouver notre hypothèse. Malheureusement, le manque absolu d'un moyen précis pour mesurer l'intensité du son nous empêche de comparer numériquement l'expérience avec la théorie, sous ce rapport. Toutefois Perolle a fait des expériences approximatives; voici, selon lui, la série des métaux rangés en ordre descendant, d'après leur conductibilité pour les sons : fer, cuivre, argent, or, étain, plomb. On voit que c'est absolument le même ordre dans lequel les métaux se suivent par rapport à la proximité de leurs molécules.

Conclusions.

On peut tirer des expériences, indépendamment de toute hypothèse, les conclusions suivantes :

1°. Le coefficient d'élasticité n'est pas constant pour un même métal; toutes les circonstances qui augmentent la densité le font grandir, et réciproquement.

2°. Les vibrations longitudinales et transversales conduisent sensiblement au même coefficient d'élasticité.

3°. Les vibrations conduisent à des coefficients d'élasticité plus grands que ceux qu'on obtient par l'allongement. Cette différence provient de l'accélération de mouvement produite par la chaleur dégagée.

4°. Par suite, le son dans les corps solides est dû aux ondes avec condensation, et l'on pourra, au moyen de la formule donnée par M. Duhamel, se servir du rapport entre la vitesse théorique et réelle du son, pour trouver le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante, à la chaleur spécifique sous volume constant. Ce rapport est plus grand pour les métaux recuits que pour ceux non recuits.

5°. Le coefficient d'élasticité diminue constamment avec l'élévation de la température, depuis —15 degrés jusqu'à 200 degrés, dans un rapport plus rapide que celui qu'on dédui-

rait de la dilatation correspondante. Cela a lieu pour tous les métaux, excepté le fer et l'acier. Pour ceux-là, si l'on prend les températures pour abscisses, et les coefficients d'élasticité correspondants pour ordonnées, les courbes qui représentent la marche de leur élasticité en fonction de ces températures, s'élèvent depuis — 15 degrés jusqu'à 100 degrés, puis elles ont un point d'inflexion situé entre 100 et 200 degrés.

6°. L'aimantation ne change pas sensiblement l'élasticité du fer (1).

7°. L'allongement des verges ou fils, par l'application de charges, ne change leurs densités que très-peu; le coefficient d'élasticité ne doit donc aussi varier que de peu dans les diverses positions d'équilibre. C'est, en effet, ce qui a lieu tant que les charges n'approchent pas de très-près celle qui produit la rupture. La loi de Gerstner se trouve donc confirmée sur tous les métaux, qui atteignent encore sensiblement une position d'équilibre, après avoir dépassé leur limite d'élasticité.

8°. Les allongements permanents ne se font pas par sauts, par saccades, mais d'une manière continue; en modifiant convenablement la charge et sa durée d'action, on pourra produire tel allongement permanent qu'on voudra.

9°. Une vraie limite d'élasticité n'existe pas, et si l'on n'observe pas d'allongement permanent pour les premières charges, c'est qu'on ne les a pas laissé agir pendant assez de temps, et que la verge, soumise à l'expérience, est trop courte, relativement au degré d'exactitude de l'instrument qui sert aux mesures.

Les valeurs de l'allongement maximum et de la cohésion dépendent aussi beaucoup de la manière d'opérer; on trouve

---

(1) D'autres expériences que j'ai faites depuis, me font croire que l'aimantation a été seulement trop faible par rapport à la grosseur de la barre soumise à l'expérience, pour que son effet pût être observé.

la première d'autant plus grande, et la seconde d'autant plus petite, que l'on augmente plus lentement les charges.

On voit à combien d'arbitraire est soumise la détermination du plus petit et du plus grand allongement permanent, et qu'on ne saurait, avec M. Lagerhjelm, fonder une loi sur leurs valeurs.

10°. La résistance à la rupture est considérablement diminuée par le recuit. L'élévation de la température, jusqu'à 200 degrés, ne diminue pas de beaucoup la cohésion des métaux recuits d'avance.

Si l'on admet maintenant que les poids des molécules soient exprimés par leurs poids atomiques, et que, du reste, les corps soient constitués comme le supposent les géomètres, on verra que l'expérience s'accorde avec les conséquences de l'expression que Poisson a donnée pour le coefficient d'élasticité. Cette formule est

$$q = \frac{\pi}{3} \sum_{r=\alpha}^{r=\infty} \frac{\frac{r^5}{\alpha^5} d\frac{1}{r} fr}{dr}.$$

D'après notre hypothèse, on trouve les distances moyennes relatives des molécules, par la formule

$$\alpha = \left(\frac{S}{A}\right)^{-\frac{1}{3}}$$

si l'on désigne par S le poids spécifique, et par A le poids atomique d'un corps; r est la distance de deux molécules quelconques, et fr la fonction résultante de l'action simultanée de la force attractive moléculaire et de l'action répulsive de la chaleur. Voici ces conséquences :

1°. q devient plus grand quand α diminue, et réciproquement. On voit, dans le IV[e] tableau, que les condensations et les dilatations que nous pouvons produire par des moyens mécaniques sont trop petites pour qu'on puisse déterminer avec certitude le rapport entre les changements de

α et de q; toutefois, le produit $q\alpha^7$ est, à très-peu de chose près, constant pour un même métal.

Avec l'élévation de température, le coefficient q décroît si rapidement, que le produit $q\alpha^7$ est toujours plus petit qu'à la température ordinaire; la fonction fr doit donc contenir la température.

2°. Les différents métaux se suivent dans le même ordre, quant à la proximité des molécules, aux coefficients d'élasticité et à leur faculté de conduire le son relativement à son intensité (cette dernière n'est connue qu'approximativement par les expériences de Perolle). Le platine seul se place entre le cuivre et le fer, par rapport au coefficient d'élasticité, tandis qu'il est placé entre le zinc et le cuivre, par rapport aux distances des molécules.

3°. Le produit du coefficient d'élasticité, par la septième puissance de la moyenne distance relative des molécules, est le même pour la plupart des métaux. Cet accord est aussi complet qu'on peut l'exiger à ce degré d'approximation, pour le plomb, le cadmium, l'or, l'argent, le zinc, le palladium et le fer; mais le cuivre donne un produit un peu moindre, et l'étain et le platine, des produits beaucoup plus élevés que les autres métaux.

Si cette concordance était générale, on en conclurait que la résultante de la force moléculaire attractive et de la répulsion de la chaleur décroît en raison inverse de la cinquième puissance des distances.

Mais cet accord ne se confirmant pas sur tous les métaux, les expériences prouvent seulement que cette résultante décroît en effet, comme on le suppose dans les calculs, beaucoup plus rapidement qu'en raison inverse du carré des distances, qu'elle contient la température, et qu'elle semble être indépendante de la masse des molécules et de leur moyenne distance.

Lettre de M. Persoz *à Messieurs les Rédacteurs des* Annales de Chimie et de Physique.

Strasbourg, 10 septembre 1844.

Je comprends trop bien qu'une discussion toute d'amour-propre est toujours déplacée dans une feuille spécialement consacrée à enregistrer les progrès de la science, pour vouloir apprécier ici la réponse de M. Jacquelain, t. XII, 3e série, page 124, aux observations que m'a suggérées son travail sur l'arsenic, et que vous avez insérées t. X, page 503. C'est à vos lecteurs qu'il appartient de juger jusqu'à quel point mes assertions ont été réfutées, et surtout de décider si j'ai pu emprunter à M. Vöhler, qui ne l'a publié qu'en 1839 (voir la note, page 439, t. LXXIV, 2e série des *Annales*), le procédé de la réduction de l'acide arsénique par l'acide sulfureux que j'ai employé juridiquement en 1838 (voir pages 430 et 433, t. LXXIV, 2e série des *Annales*), et mes observations mêmes sur le travail de M. Jacquelain, t. X, 3e série des *Annales*, page 508.

---

dans plusieurs oxydes métalliques, solubles dans les alcalis.

Lorsqu'on calcine dans un creuset d'argent de la potasse et de l'oxyde de chrome, celui-ci absorbe immédiatement l'oxygène de l'air et se transforme en chromate.

Les essais que j'ai tentés sur les combinaisons de l'oxyde de chrome avec les alcalis m'ont fait découvrir quelques faits nouveaux qui se rattachent à l'histoire du chrome. Je les consignerai sommairement ici pour ne pas sortir du sujet que je veux traiter dans ce travail.

J'indiquerai d'abord un procédé qui donne l'oxyde de chrome entièrement pur et parfaitement cristallisé.

Si on fait passer un courant de chlore sur du chromate neutre de potasse qu'on a placé dans un tube de porcelaine et qu'on chauffe à une température rouge, le chlore est absorbé en totalité; l'oxygène se dégage, et il reste dans le tube un mélange de chlorure de potassium et d'oxyde de chrome en beaux cristaux.

La cristallisation de l'oxyde de chrome dans cette circonstance a sans doute de l'analogie avec celle du peroxyde de fer dans la calcination d'un mélange de sulfate de fer et de sel marin.

La température à laquelle se fait la réaction, exerce de l'influence sur la cristallisation de l'oxyde. Lorsque la décomposition s'opère à une température basse, l'oxyde est en larges lames transparentes à reflets verdâtres; quand on fait au contraire arriver le chlore sur le chromate porté préalablement à une température très-élevée, l'oxyde de chrome qui se produit alors est noir, très-dur, et ressemble à l'oxyde préparé par le procédé de M. Wöhler, en décomposant par la chaleur le bichromate de perchlorure de chrome.

Je ferai connaître maintenant une expérience qui prouve que le chlore, en réagissant sur le chrome, peut former un chlorure plus chloruré que le protochlorure.

Lorsqu'on place dans un tube de porcelaine du protochlorure de chrome anhydre et cristallisé, de couleur fleur

RECHERCHES SUR LES ACIDES MÉTALLIQUES;

PAR M. ED. FREMY.

(Suite et fin.)

CHROME.

L'oxyde de chrome peut, quand il est hydraté, se dissoudre dans les alcalis et former une dissolution verte qui présente la couleur des sels de chrome. J'ai voulu examiner ces dissolutions et produire des composés définis d'oxyde de chrome et d'alcali; mais j'ai reconnu que ces combinaisons sont d'une telle instabilité, qu'il est impossible de les obtenir dans un état constant. L'histoire des combinaisons de l'oxyde de chrome avec les bases peut se réduire aux faits suivants.

L'oxyde de chrome, semblable à l'oxyde de zinc, ne se dissout dans les alcalis que lorsqu'il est hydraté; quand il est anhydre, il devient insoluble dans les dissolutions alcalines. Lorsque l'oxyde de chrome combiné avec un alcali se déshydrate, il abandonne immédiatement la base et se précipite.

C'est ainsi que, lorsqu'on fait dissoudre de l'oxyde de chrome dans la potasse, la dissolution reste claire tant qu'on ne la fait pas chauffer; mais si on la porte à l'ébullition, l'oxyde métallique est déshydraté en présence de la potasse, et se précipite.

Si on évapore dans le vide une dissolution d'oxyde de chrome dans la potasse, elle se détruit de la même manière. Cette décomposition est encore plus rapide lorsqu'on rend la liqueur fortement alcaline.

On voit donc qu'un oxyde métallique qui, à l'état d'hydrate, se dissout dans la potasse, peut se déshydrater en présence de la potasse qui le tenait en dissolution et perdre alors sa solubilité. Nous retrouverons cette propriété

rures, ils se combinent et produisent des chlorures doubles nouveaux.

C'est ainsi que lorsqu'on fait passer du chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon, on donne naissance à un fort beau chlorure double de chrome et de potassium.

Pour préparer ce sel double, j'introduis le mélange de chromate de potasse et de charbon dans une cornue en grès tubulée, je la porte au rouge et je fais arriver sur la masse un courant de chlore; il se forme une assez grande quantité de protochlorure anhydre qui se sublime, et on trouve au fond de la cornue une masse cristalline et fondue de chlorure double de chrome et de potassium.

Ce sel est d'une belle couleur rose, très-soluble dans l'eau, et même déliquescent. L'eau, qui le dissout d'abord, le décompose ensuite en chlorure de chrome et en chlorure de potassium. Cette action de l'eau démontre qu'il est impossible de produire le sel double par voie humide.

Il m'a été impossible de combiner directement, sous l'influence de la chaleur, le chlorure de chrome anhydre avec le chlorure de potassium.

ÉTAIN.

Le protoxyde d'étain peut, comme on le sait, se dissoudre dans les alcalis; cette dissolution a été jusqu'à présent peu examinée. On admet généralement, d'après les expériences de Proust, que la dissolution du protoxyde d'étain dans la potasse laisse déposer de l'étain métallique et retient en dissolution du stannate de potasse. D'après Berthollet fils, la dissolution d'oxyde d'étain dans la potasse laisserait cristalliser, par l'évaporation, du protoxyde d'étain anhydre.

Les recherches que j'ai faites sur l'action des alcalis, sur le protoxyde d'étain, m'ont présenté des résultats nouveaux que j'exposerai avec détail, parce que plusieurs oxydes se

de pêcher, qu'on le chauffe et qu'on fait passer sur lui un courant de chlore, il ne tarde pas à se transformer en un corps brun qui se sublime et qui présente toutes les réactions d'un perchlorure.

Ce perchlorure diffère d'abord du protochlorure par sa couleur; de plus, le protochlorure anhydre est, comme on le sait, insoluble dans l'eau; celui-ci, au contraire, est très-soluble et même déliquescent; lorsqu'on le traite par l'eau chaude, il se décompose immédiatement, dégage du chlore et se transforme en protochlorure.

On sait que quelques chimistes admettent que l'oxyde de chrome intermédiaire, traité par l'acide chlorhydrique forme un perchlorure de chrome qui donne à l'eau une coloration rouge et qui, par l'ébullition, se décompose en dégageant du chlore et en formant du protochlorure de chrome.

Mais il est encore permis d'élever quelques doutes sur la véritable constitution de l'oxyde intermédiaire de chrome; si ce corps contient de l'acide chromique, les réactions que je viens de rappeler ne suffisent plus pour caractériser le perchlorure de chrome, et le dégagement de chlore que l'on a observé en traitant l'oxyde de chrome intermédiaire par l'acide chlorhydrique, proviendrait simplement de l'action de l'acide chromique sur cet hydracide.

J'espère, du reste, résoudre prochainement la question, en soumettant à l'analyse le perchlorure de chrome dont j'ai indiqué ici la production, et que je n'ai pas encore obtenu entièrement débarrassé de protochlorure.

L'expérience que je vais décrire maintenant, pourra s'appliquer à d'autres corps et permettra sans doute de préparer de nouveaux chlorures doubles lorsque les chlorures simples ne s'unissent pas directement.

Le chlorure de chrome ne se combine pas, comme on le sait, directement avec les chlorures alcalins; mais j'ai reconnu que lorsqu'on forme en même temps ces deux chlo-

rures, ils se combinent et produisent des chlorures doubles nouveaux.

C'est ainsi que lorsqu'on fait passer du chlore sur un mélange de chromate de potasse et de charbon, on donne naissance à un fort beau chlorure double de chrome et de potassium.

Pour préparer ce sel double, j'introduis le mélange de chromate de potasse et de charbon dans une cornue en grès tubulée, je la porte au rouge et je fais arriver sur la masse un courant de chlore; il se forme une assez grande quantité de protochlorure anhydre qui se sublime, et on trouve au fond de la cornue une masse cristalline et fondue de chlorure double de chrome et de potassium.

Ce sel est d'une belle couleur rose, très-soluble dans l'eau, et même déliquescent. L'eau, qui le dissout d'abord, le décompose ensuite en chlorure de chrome et en chlorure de potassium. Cette action de l'eau démontre qu'il est impossible de produire le sel double par voie humide.

Il m'a été impossible de combiner directement, sous l'influence de la chaleur, le chlorure de chrome anhydre avec le chlorure de potassium.

ÉTAIN.

Le protoxyde d'étain peut, comme on le sait, se dissoudre dans les alcalis; cette dissolution a été jusqu'à présent peu examinée. On admet généralement, d'après les expériences de Proust, que la dissolution du protoxyde d'étain dans la potasse laisse déposer de l'étain métallique et retient en dissolution du stannate de potasse. D'après Berthollet fils, la dissolution d'oxyde d'étain dans la potasse laisserait cristalliser, par l'évaporation, du protoxyde d'étain anhydre.

Les recherches que j'ai faites sur l'action des alcalis, sur le protoxyde d'étain, m'ont présenté des résultats nouveaux que j'exposerai avec détail, parce que plusieurs oxydes se

comportent, en présence des alcalis, comme le protoxyde d'étain.

L'oxyde d'étain n'est soluble, dans une dissolution de potasse étendue, que lorsqu'il est hydraté; dans toutes les circonstances où le protoxyde d'étain, en dissolution dans un alcali, peut se déshydrater, il abandonne l'alcali et se précipite. Cette propriété curieuse m'a fait rechercher les circonstances dans lesquelles le protoxyde d'étain hydraté peut devenir anhydre.

J'ai reconnu d'abord que l'oxyde d'étain hydraté peut perdre son eau en présence d'une dissolution de potasse; si on fait bouillir, en effet, de l'hydrate de protoxyde d'étain avec une dissolution de potasse très-faible; après quelques minutes d'ébullition, on voit bientôt l'hydrate se transformer en petits cristaux noirs et brillants d'oxyde d'étain anhydre. L'influence de l'alcali sur la déshydratation de l'oxyde est évidente; car, en opérant comme je l'ai fait plusieurs fois sur deux quantités égales de protoxyde d'étain, et en faisant bouillir l'une avec de l'eau pure, et l'autre avec de l'eau alcaline, on voit l'oxyde, qui est en suspension dans la liqueur alcaline, se déshydrater très-rapidement. Il faut, au contraire, un temps très-long pour transformer, dans l'eau pure, l'hydrate d'oxyde d'étain en oxyde anhydre.

La chaleur n'est pas indispensable pour opérer la déshydratation de l'oxyde d'étain par un alcali; car, si on met sous le récipient d'une machine pneumatique, de l'hydrate d'oxyde d'étain en contact avec une dissolution de potasse, lorsque la potasse est suffisamment concentrée, l'oxyde devient immédiatement anhydre.

Les expériences dont je viens de parler expliquent la décomposition qu'éprouve une dissolution d'oxyde d'étain dans la potasse. Cette dissolution ne peut se faire qu'avec un excès d'alcali; or, tant que la dissolution est étendue, l'oxyde reste dissous; mais, lorsque la liqueur se concentre, l'oxyde se déshydrate, et se précipite à l'état anhydre. Aussi est-il impossible d'évaporer, même dans le vide, une

Quand la déshydratation s'est faite très-rapidement, les cristaux ne sont pas volumineux; mais si elle a été lente, on obtient des cristaux durs et brillants d'oxyde d'étain anhydre, qui sont assez gros. Ce mode de cristallisation d'un oxyde a quelque chose de surprenant, car le corps qui cristallise ne change pas d'état; c'est un corps amorphe, qui, en conservant son insolubilité, se transforme en une masse cristalline.

L'oxyde dont je viens d'indiquer la production, et que je nommerai *oxyde noir d'étain*, éprouve une transformation assez curieuse sous l'influence de la chaleur : si on le porte à une température d'environ 250 degrés, il décrépite, augmente considérablement de volume; ses cristaux sont projetés assez loin, et se transforment en une infinité de petites lames de couleur olive et très-douces au toucher : pendant cette décrépitation, l'oxyde ne change pas de poids. On sait que l'arragonite éprouve une modification semblable sous l'influence de la chaleur.

OXYDE D'ÉTAIN BRUN.

Si on fait bouillir de l'oxyde d'étain hydraté avec de l'ammoniaque, on obtient, comme l'a parfaitement démontré M. Chevreul, un oxyde cristallisé en lames de couleur olive, et qui ressemble à l'oxyde provenant de la décrépitation de l'oxyde noir. Je n'insisterai pas sur les propriétés de cet oxyde, que tous les chimistes connaissent.

OXYDE D'ÉTAIN ROUGE.

Quand on précipite une dissolution de protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et qu'on la porte à l'ébullition, on forme, comme je l'ai dit, l'oxyde brun; mais si on prend une petite quantité de la liqueur, qui contient à la fois, de l'oxyde précipité, du sel ammoniac et de l'ammoniaque en excès, et qu'on l'évapore rapidement dans une petite capsule, le précipité blanc se transforme en un corps d'un très-beau rouge de minium.

dratation, des belles expériences de M. Mitscherlich sur l'éthérification, qui prouvent qu'une certaine quantité d'acide sulfurique peut transformer presque indéfiniment l'alcool en éther sulfurique? Je crois qu'il est difficile d'expliquer, quant à présent, ces réactions d'une manière satisfaisante. J'aurai soin, dans ce Mémoire, d'insister sur les phénomènes de cet ordre qui sont dignes de fixer l'attention des chimistes.

Après avoir reconnu que l'oxyde d'étain pouvait se déshydrater sous l'influence d'une solution de potasse, j'ai voulu rechercher si certaines dissolutions salines ne présenteraient pas la même propriété. J'ai vu que les dissolutions de sulfate de soude, de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, d'hydrochlorate d'ammoniaque, pouvaient, sous l'influence de la chaleur, déshydrater rapidement l'oxyde d'étain.

Cette action des chlorures sur un oxyde hydraté est d'autant plus remarquable, que ces corps cristallisent, comme on le sait, à l'état anhydre.

Le protoxyde d'étain, déshydraté dans les circonstances que je viens d'indiquer, ne se présente pas toujours dans le même état; il peut être tantôt noir et cristallin, tantôt brun, et souvent rouge comme du minium.

Je me contenterai, dans ce Mémoire, de faire connaître la préparation et les principales propriétés de ces différents états du protoxyde d'étain.

Je me réserve de rechercher, dans un travail particulier, quelle peut être la cause des déshydratations que les dissolutions alcalines et salines font éprouver aux hydrates d'oxydes métalliques.

OXYDE D'ÉTAIN NOIR.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde d'étain avec une dissolution étendue de potasse, et que celle-ci est arrivée à un point de concentration convenable, le précipité blanc d'oxyde d'étain hydraté se transforme immédiatement en cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre.

Quand la déshydratation s'est faite très-rapidement, les cristaux ne sont pas volumineux; mais si elle a été lente, on obtient des cristaux durs et brillants d'oxyde d'étain anhydre, qui sont assez gros. Ce mode de cristallisation d'un oxyde a quelque chose de surprenant, car le corps qui cristallise ne change pas d'état; c'est un corps amorphe, qui, en conservant son insolubilité, se transforme en une masse cristalline.

L'oxyde dont je viens d'indiquer la production, et que je nommerai *oxyde noir d'étain,* éprouve une transformation assez curieuse sous l'influence de la chaleur : si on le porte à une température d'environ 250 degrés, il décrépite, augmente considérablement de volume; ses cristaux sont projetés assez loin, et se transforment en une infinité de petites lames de couleur olive et très-douces au toucher : pendant cette décrépitation, l'oxyde ne change pas de poids. On sait que l'arragonite éprouve une modification semblable sous l'influence de la chaleur.

OXYDE D'ÉTAIN BRUN.

Si on fait bouillir de l'oxyde d'étain hydraté avec de l'ammoniaque, on obtient, comme l'a parfaitement démontré M. Chevreul, un oxyde cristallisé en lames de couleur olive, et qui ressemble à l'oxyde provenant de la décrépitation de l'oxyde noir. Je n'insisterai pas sur les propriétés de cet oxyde, que tous les chimistes connaissent.

OXYDE D'ÉTAIN ROUGE.

Quand on précipite une dissolution de protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et qu'on la porte à l'ébullition, on forme, comme je l'ai dit, l'oxyde brun; mais si on prend une petite quantité de la liqueur, qui contient à la fois, de l'oxyde précipité, du sel ammoniac et de l'ammoniaque en excès, et qu'on l'évapore rapidement dans une petite capsule, le précipité blanc se transforme en un corps d'un très-beau rouge de minium.

Ce corps, qui est une nouvelle modification de l'oxyde d'étain, m'a présenté toutes les réactions du protoxyde d'étain pur. Quand on le frotte avec un corps dur, il se transforme en un oxyde d'étain brun.

En étudiant le mode de production de cet oxyde rouge, j'ai reconnu que, pour le former facilement, il fallait précipiter le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faire bouillir le précipité pendant quelques secondes avec un excès d'ammoniaque, prendre ensuite une petite quantité de ce précipité, et le dessécher lentement en présence du sel ammoniac.

Si on opérait sur une grande quantité d'oxyde d'étain et de sel ammoniac, on n'obtiendrait que de l'oxyde noir.

Dans cette expérience, on peut remplacer le sel ammoniac par des dissolutions de chlorure de sodium, de chlorure de potassium et d'autres sels solubles.

Telles sont les réactions les plus importantes que le protoxyde d'étain a présentées dans son contact avec la potasse. J'ai constaté, en outre, la solubilité du protoxyde d'étain dans les eaux de chaux et de baryte.

On peut évaporer assez rapidement une dissolution de protoxyde d'étain dans l'eau de chaux, sans que l'oxyde se précipite à l'état anhydre; mais à un certain point l'oxyde abandonne la chaux.

Quant à la dissolution de l'oxyde d'étain dans l'eau de baryte, elle présente à peu près tous les caractères d'une dissolution de l'oxyde dans la potasse, et se décompose dans les mêmes circonstances.

En résumé, le fait saillant que j'ai voulu faire ressortir dans cette partie de mes recherches, c'est que le protoxyde d'étain ne se combine aux solutions alcalines étendues que lorsqu'il est hydraté, et que tous les corps sous l'influence desquels il peut se déshydrater déterminent en même temps sa précipitation.

J'arrive maintenant à l'examen de l'acide stannique.

ACIDE STANNIQUE.

Dans une communication que j'avais faite il y a plusieurs mois à l'Académie, j'avais annoncé la production des stannates cristallisés, et j'avais dit, de plus, que je croyais avoir trouvé l'explication des deux états isomériques de l'acide stannique, que M. Berzelius avait découverts.

A cette époque, M. Berzelius m'a fait l'honneur de m'écrire que M. Moberg venait de publier en langue latine, un excellent travail sur l'acide stannique, dans lequel ce chimiste avait obtenu des stannates cristallisés.

Ce Mémoire était entièrement inconnu en France, car M. Berzelius qui, dans son *Répertoire de Chimie*, nous tient au courant de ce qui se publie à l'étranger, n'avait pas encore fait connaître le travail de M. Moberg à l'époque où je fis ma communication à l'Académie des Sciences.

Mon intention n'est pas d'établir, avec M. Moberg, une discussion de priorité sur la découverte des stannates cristallisés; je m'empresse, au contraire, de reconnaître que, dans cette partie de mes recherches, j'ai été devancé par M. Moberg, comme cela arrive souvent dans les travaux de longue haleine; et je déclare que la priorité de M. Moberg aurait été suffisamment établie par la Lettre que M. Berzelius m'a écrite.

Je publierai cependant mon travail sur l'acide stannique, tel que je l'ai conçu, en insistant fort peu sur la composition et les propriétés des stannates insolubles que M. Moberg a étudiés avec soin; j'examinerai au contraire, avec détail, les différentes questions qui se rapportent aux deux modifications de l'acide stannique, car elles n'ont pas été traitées par M. Moberg.

Les chimistes ont regardé pendant longtemps le second degré de combinaison de l'étain avec l'oxygène comme une base pouvant s'unir aux acides pour former des sels : on sait cependant que Guyton-Morveau proposa de donner à ce

corps le nom d'*acide stannique*, pour expliquer sa solubilité dans les alcalis. M. Chevreul, dans une discussion savante, vint prouver que le second degré de combinaison de l'étain avec l'oxygène était un véritable acide, en démontrant que ce corps réagissait sur la matière colorante du bois de campêche, comme les acides, tandis que les autres oxydes métalliques, et même le protoxyde d'étain, se comportaient dans cette circonstance comme des bases.

Plus tard, M. Berzelius fit, sur les modifications que présente l'acide stannique, des observations du plus haut intérêt, qui donnèrent lieu à des remarques de la part de M. Gay-Lussac, dont M. Berzelius reconnut la justesse; et enfin M. Graham publia, en 1835, dans le journal de M. Liebig, une Note dans laquelle il considère le second degré de combinaison de l'étain avec l'oxygène, comme une base pouvant se combiner avec des proportions d'eau variables, et former, dans ces différents états d'hydratation, des sels différents. M. Graham pensait alors que le peroxyde d'étain présentait, comme base, des modifications semblables à celles qu'il avait étudiées dans son travail sur l'acide phosphorique.

Les recherches que j'ai entreprises sur l'acide stannique ont eu principalement pour objet de déterminer les causes des différences que présente l'acide stannique dans ses propriétés, selon son mode de préparation; d'analyser les combinaisons que les deux modifications de l'acide stannique peuvent former avec les bases, et de reconnaître le véritable rôle que joue l'acide stannique dans les combinaisons chimiques.

J'ai dit précédemment que la solubilité de l'acide stannique dans les alcalis, et son action sur l'hématine, l'ont fait regarder comme un véritable acide, particulièrement par M. Chevreul. Quelques chimistes pensent cependant que le peroxyde d'étain peut se combiner avec les acides et constituer des sels. Faut-il donc considérer le peroxyde d'étain comme pouvant jouer alternativement le rôle d'acide et le rôle de

stannique, obtenu en attaquant l'étain par l'acide nitrique, diffère sous beaucoup de rapports de l'acide qui provient de la décomposition du chloride d'étain : on se rappelle, en effet, que ce dernier acide peut régénérer du chloride d'étain quand on le traite par l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide stannique, préparé par l'acide nitrique, se combine, il est vrai, avec l'acide chlorhydrique, mais donne naissance à un composé qui ne présente aucunes propriétés du chloride d'étain.

Comme les expériences de M. Berzelius sur les deux modifications de l'acide stannique, et celles que j'ai faites sur le même sujet, démontrent que ces acides jouissent de propriétés entièrement différentes, qu'ils donnent naissance à des sels qui n'ont pas la même composition, j'ai pensé qu'il était indispensable d'adopter, pour ces deux acides, des dénominations différentes ; j'ai donné à la combinaison d'étain et d'oxygène qui se produit dans la réaction de l'acide nitrique sur l'étain, le nom d'*acide métastannique*, et j'ai conservé le nom d'*acide stannique* au composé qui provient de la décomposition du chloride d'étain par les alcalis, et qui peut se produire par d'autres procédés que j'exposerai dans la suite de ce Mémoire.

Je ne crois pas devoir insister ici sur la préparation de l'acide métastannique que tout le monde connaît. On sait que cet acide se précipite toujours à l'état hydraté ; j'ai pensé que la détermination de l'eau de l'acide métastannique devait être importante, car c'est en examinant les différents hydrates de l'acide phosphorique, que M. Graham a pu expliquer les modifications curieuses que présente cet acide ; or il était naturel de penser qu'il devait exister une relation entre les modifications de l'acide phosphorique et celles de l'acide stannique.

Mais, lorsqu'on veut déterminer exactement la proportion d'eau que contient un acide métallique, on rencontre des difficultés dont je dois parler ici.

L'eau n'est pas, en effet, combinée dans certains acides mé-

sels de deutoxyde d'étain, il faudrait considérer ces composés comme très-peu stables, et comme s'éloignant, sous beaucoup de rapports, des sels proprement dits. Je pense donc que l'acide stannique s'unit aux acides pour former, non des sels, mais des acides doubles qui ont peu de stabilité, comme tous les composés de cette nature. Les combinaisons d'acides entre eux sont très-fréquentes en chimie, et la décomposition complète que l'eau fait éprouver à ces acides doubles est, en quelque sorte, une propriété caractéristique.

Il est enfin une expérience qui, à mon avis, démontre d'une manière tout à fait positive que le peroxyde d'étain est toujours un acide, même lorsqu'on le retire de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique. Si, en effet, on décompose le bichlorure d'étain par du carbonate de potasse ou du carbonate de soude, on obtient un précipité qui n'est pas du peroxyde d'étain, mais bien du stannate de potasse ou du stannate de soude, qui dans ce cas se trouvent insolubles dans une eau qui contient en dissolution un sel de potasse. Si au contraire on traite le chloride d'étain par un carbonate insoluble, comme par exemple par du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte, on précipite de l'acide stannique qui présente alors toutes les propriétés d'un acide.

Je pense donc qu'il faut conclure des expériences que j'ai citées, que le peroxyde d'étain ne peut jamais être considéré comme une base; qu'il entre toujours dans les combinaisons chimiques comme jouant le rôle d'acide; et les expériences que je vais faire connaître maintenant, vont démontrer que l'acide stannique se comporte dans toutes ses combinaisons comme un acide bien défini. On voit, du reste, que j'arrive pour l'acide stannique, à des conclusions entièrement semblables à celles que M. H. Rose a déduites de ses recherches sur l'acide titanique.

M. Berzelius a démontré, dans ses travaux sur l'acide stannique, que cet acide se présente avec des propriétés tout à fait différentes, selon son mode de préparation. L'acide

Lorsqu'on expose cet hydrate d'acide métastannique à une température de 140 degrés, ou bien à l'action du vide, il perd une portion de son eau; si on l'analyse lorsqu'il ne change plus de poids, on lui trouve la composition suivante :

Première expérience.

Acide hydraté...	0,364
Acide anhydre..	0,336
Eau............	0,028

D'où 7,6 pour 100 d'eau.

Deuxième expérience.

Acide hydraté...	1,175
Acide anhydre..	1,078
Eau............	0,097

D'où 8,2 pour 100 d'eau.

Troisième expérience.

Acide hydraté...	0,344
Acide anhydre..	0,318
Eau............	0,026

D'où 7,5 pour 100 d'eau.

Quatrième expérience.

Acide hydraté...	0,307
Acide anhydre..	0,282
Eau............	0,025

D'où 8,1 pour 100 d'eau.

Cinquième expérience.

Acide hydraté...	0,282
Acide anhydre..	0,255
Eau......... ..	0,023

D'où 8,1 pour 100 d'eau.

En représentant l'acide métastannique par la formule que j'ai indiquée précédemment par SnO^2, 2 HO, on serait obligé d'admettre que l'acide perdrait une fraction d'équivalent d'eau par la dessiccation dans le vide ou à 140 degrés.

Mais si, au contraire, on représente l'acide métastannique hydraté par la formule

$$Sn^3 O^6, 6 HO,$$

talliques avec l'énergie qui caractérise les hydrates des acides ordinaires : c'est ainsi, par exemple, qu'une très-légère élévation de température, l'action même du vide suffit souvent pour les déshydrater. Comme les hydrates sont toujours mélangés à de l'eau interposée qu'on ne peut chasser que par la chaleur ou l'action du vide, il devient quelquefois très-difficile et souvent même impossible de distinguer l'eau hygrométrique de l'eau de combinaison. Or je crois que, lorsqu'une pareille difficulté se présente, le seul procédé à employer est de dessécher l'hydrate dans un courant d'air sec, à la température ordinaire. C'est le moyen que j'ai employé pour déterminer l'eau contenue dans l'hydrate d'acide métastannique, ou du moins pour obtenir cet acide dans un état constant d'hydratation. Je citerai ici le résultat de mes expériences :

Première expérience.

Acide hydraté...	0,312
Acide anhydre ..	0,249
Eau...........	0,063

D'où 20,1 pour 100 d'eau.

Deuxième expérience.

Acide hydraté...	0,270
Acide anhydre..	0,217
Eau	0,053

D'où 19,6 pour 100 d'eau.

Troisième expérience.

Acide hydraté...	0,192
Acide anhydre..	0,154
Eau...........	0,038

D'où 19,7 pour 100 d'eau.

En représentant l'hydrate d'acide métastannique par SnO^2, 2HO, la théorie donne 19,39. Ce résultat s'accorde, comme on le voit, avec les expériences que je viens de citer ; on comprend, du reste, que, d'après le mode de dessiccation que j'ai employé, l'acide doit toujours retenir un léger excès d'eau hygrométrique.

Lorsqu'on expose cet hydrate d'acide métastannique à une température de 140 degrés, ou bien à l'action du vide, il perd une portion de son eau; si on l'analyse lorsqu'il ne change plus de poids, on lui trouve la composition suivante :

Première expérience.

Acide hydraté...	0,364
Acide anhydre..	0,336
Eau...........	0,028

D'où 7,6 pour 100 d'eau.

Deuxième expérience.

Acide hydraté...	1,175
Acide anhydre..	1,078
Eau...........	0,097

D'où 8,2 pour 100 d'eau.

Troisième expérience.

Acide hydraté...	0,344
Acide anhydre..	0,318
Eau...........	0,026

D'où 7,5 pour 100 d'eau.

Quatrième expérience.

Acide hydraté...	0,307
Acide anhydre..	0,282
Eau...........	0,025

D'où 8,1 pour 100 d'eau.

Cinquième expérience.

Acide hydraté...	0,282
Acide anhydre..	0,255
Eau...........	0,023

D'où 8,1 pour 100 d'eau.

En représentant l'acide métastannique par la formule que j'ai indiquée précédemment par SnO^2, 2 HO, on serait obligé d'admettre que l'acide perdrait une fraction d'équivalent d'eau par la dessiccation dans le vide ou à 140 degrés.

Mais si, au contraire, on représente l'acide métastannique hydraté par la formule

$$Sn^5 O^{6}, 6 HO,$$

on voit alors que cet acide perd, par la dessiccation, 4 équivalents d'eau, et se transforme en un acide dont la formule est

$$Sn^2 O^6, 2 HO.$$

La théorie indique que cet acide, en se déshydratant, perdrait 7,4 pour 100 d'eau; ce qui s'accorde avec les analyses précédentes.

L'analyse des métastannates prouve, du reste, que l'équivalent de l'acide métastannique correspond à la formule

$$Sn^2 O^6,$$

et vient, par conséquent, confirmer la formule que je propose pour l'acide métastannique hydraté.

Lorsqu'on dissout l'acide métastannique hydraté dans la potasse ou dans la soude, on obtient un sel qui, décomposé par un acide, laisse précipiter de l'acide métastannique gélatineux, qui présente quelques caractères de l'acide avant la dissolution; qui se combine par exemple avec l'acide chlorhydrique, et forme un composé entièrement semblable à celui qu'on obtient en traitant l'acide métastannique hydraté par l'acide chlorhydrique.

Mais l'acide métastannique, précipité d'un sel de potasse et de soude, diffère cependant de l'acide qui n'a pas été dissous dans un alcali, par une propriété fort importante; c'est qu'il est devenu soluble en toutes proportions dans l'ammoniaque, tandis que l'acide, avant sa dissolution dans les alcalis, était entièrement insoluble dans cet alcali; ces deux modifications de l'acide métastannique diffèrent évidemment l'une de l'autre par une proportion d'eau; car lorsqu'on dessèche, à la température ordinaire, l'acide métastannique soluble dans l'ammoniaque, il ne tarde pas à devenir tout à fait insoluble. Si on le fait bouillir pendant quelque temps dans l'eau, il perd sa solubilité dans l'ammoniaque; il m'a été impossible de déterminer la proportion d'eau que retient cet acide, car les procédés qu'il

aurait fallu employer pour enlever l'eau hygrométrique auraient fait perdre à l'acide sa solubilité dans l'ammoniaque. Du reste, ces deux acides forment avec les bases des sels qui ont la même composition.

L'acide métastannique qu'on fait chauffer avec de l'acide sulfurique concentré s'y dissout en grande quantité et donne naissance à une combinaison très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. La dissolution dans l'eau est décomposée par l'ébullition et laisse précipiter de l'acide métastannique. J'ai déterminé la proportion d'eau contenue dans cet acide : je cite ici les résultats de cette analyse :

Acide hydraté...	0,270
Acide anhydre..	0,217
Eau..........	0,053

D'où 19,6 pour 100 d'eau.

On voit que l'acide qui se précipite dans ce cas a très-exactement la même composition que l'acide, avant sa dissolution dans l'acide sulfurique. J'ai reconnu, de plus, que la modification que l'on obtient par ce procédé est insoluble dans l'ammoniaque : ainsi, l'acide métastannique ne s'hydrate pas en se dissolvant dans les acides, comme lorsqu'il se combine avec les bases.

MÉTASTANNATES.

Les métastannates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles dans l'eau ; les autres métastannates sont insolubles.

Les métastannates de potasse, de soude et d'ammoniaque s'obtiennent directement en dissolvant l'acide métastannique dans ces bases isolées ; les autres sels se préparent par double décomposition.

Les métastannates solubles ne cristallisent pas et sont précipités par l'alcool. J'ai rencontré de grandes difficultés pour obtenir ces sels à l'état constant, et pour déterminer, par conséquent, l'équivalent de l'acide métastannique.

J'ai pensé cependant que l'action de l'alcool sur les métastannates de potasse et de soude pourrait servir à isoler les sels neutres; j'ai donc préparé d'abord le métastannate de potasse en dissolvant, dans de la potasse à l'alcool bien pure, de l'acide métastannique obtenu en faisant réagir de l'acide nitrique sur l'étain. Une dissolution concentrée de ce sel a été traitée par l'alcool; il s'est fait un précipité gommeux et déliquescent, qui a été lavé à l'alcool, desséché rapidement entre des doubles de papier joseph, et porté immédiatement dans le vide.

Ce sel a présenté la composition suivante :

Sel...................	0,410
Potasse..............	0,058
Acide métastannique...	0,311

Composition en centièmes.

Potasse...	14,1
Acide....	75,8
Eau......	20,1
	100,0

L'eau n'a pas été déterminée directement.

En représentant ce sel par Sn^3O^6, KO, 3HO, la théorie donne 75,1 pour 100 d'acide métastannique et 15,00 pour 100 de potasse.

On voit, par cette analyse, qu'en considérant ce sel comme un sel neutre, la quantité d'acide métastannique qui s'unit à 1 équivalent de potasse doit être représentée par la formule

$$Sn^3O^6;$$

c'est aussi, comme on se le rappelle, cette quantité d'acide métastannique qui se combine avec 2 équivalents d'eau, dans l'acide desséché dans le vide.

Pour avoir quelque certitude sur l'équivalent de l'acide métastannique, j'ai formé des métastannates acides, en dissolvant le métastannate de potasse dont je viens de donner la composition, dans une grande quantité d'eau, et en précipitant cette liqueur par l'alcool.

Ce sel, ainsi préparé, est gélatineux, soluble dans l'eau; sa réaction est fortement alcaline. Il perd souvent sa solubilité lorsqu'on le dessèche même à la température ordinaire.

Pour l'analyser, je l'ai fait dissoudre dans de l'eau, j'ai précipité ensuite l'acide métastannique par l'acide sulfurique étendu; dans la crainte que l'acide sulfurique ne retînt des traces d'acide métastannique, j'ai fait bouillir la liqueur pendant quelque temps; le poids du précipité a fait connaître la proportion d'acide métastannique.

Le sulfate de potasse a été déterminé avec les précautions ordinaires, il était neutre et se dissolvait dans l'eau sans laisser de résidu; il ne contenait donc pas d'acide métastannique.

Je citerai ici l'analyse d'un de ces sels; 100 parties de métastannate de potasse ont donné :

Acide métastannique.	82,6
Potasse.	8,7

En représentant ce sel par la formule

$$2\,Sn^3O^6, KO + H^5O^5,$$

la théorie donne :

Acide métastannique.	82,9
Potasse.............	8,7
Eau.................	8,4

En admettant donc la formule

$$Sn^3O^6$$

pour représenter l'équivalent de l'acide métastannique, le sel de potasse qu'on obtient en précipitant un métastannate neutre en dissolution dans une grande quantité d'eau par l'alcool, serait un bisel.

J'ai préparé un métastannate de soude acide en prenant toutes les précautions que je viens d'indiquer en parlant du métastannate de potasse; ce sel a été analysé par les mêmes procédés et a donné les résultats que je vais faire connaître.

Comme le métastannate de soude se décompose par la dessiccation et perd sa solubilité, je l'ai analysé lorsqu'il était encore humide, et je me suis contenté de déterminer le rapport de l'acide métastannique à la soude contenue dans ce sel :

Acide métastannique.	0,328
Soude..............	0,022

on voit donc que l'acide métastannique est à la soude comme 14,9 est à 1.

En représentant le métastannate de soude anhydre par $2Sn^3O^6 + NaO$, la théorie donne le rapport suivant : 14,3 est à 1.

Dans ce cas encore, le sel qui se précipite par l'alcool est un bimétastannate de soude.

Il résulte des expériences précédentes que l'acide métastannique anhydre peut être représenté par la formule

$$Sn^3O^6,$$

et son équivalent par le nombre 2805,87.

Il aurait été utile d'analyser d'autres métastannates pour vérifier d'abord cette capacité de saturation, et pour reconnaître si les métastannates peuvent être obtenus à l'état anhydre; j'ai préparé dans ce but des métastannates de baryte et d'argent, et précipitant, par une dissolution d'argent ou de baryte, un métastannate d'ammoniaque obtenu en dissolvant dans l'ammoniaque la modification soluble que j'ai décrite précédemment.

J'ai préparé aussi des métastannates de baryte et de strontiane en faisant réagir des eaux de baryte et de strontiane sur de l'acide métastannique hydraté, d'après le procédé qu'a suivi M. Chevreul pour faire des stéarates neutres de baryte et de strontiane. J'ai fait un grand nombre d'analyses de ces différents sels; je ne les cite pas ici, car les résultats ne sont pas concordants et démontrent que, soit au moment de la préparation, soit pendant le lavage, les sels éprouvent une décomposition partielle.

En terminant l'étude de l'acide métastannique, je désire rappeler une propriété fort remarquable que possédent les métastannates solubles, qui a déjà été signalée par M. Berzelius et que j'ai souvent constatée.

Ces sels, lorsqu'on les chauffe, se décomposent et deviennent insolubles; dans ce cas, l'acide se sépare de la base, on reconnaît que, pendant la calcination, il se dégage de l'eau. Lorsqu'on reprend par l'eau le sel calciné, on enlève l'alcali, et l'acide métastannique qui reste à l'état insoluble ne retient que des traces de base.

Il existe, je crois, en chimie, peu d'exemples de sels éprouvant une décomposition par la chaleur, lorsqu'un des éléments du composé ne change pas d'état : or, dans le cas que je viens de citer, la potasse reste en présence de l'acide métastannique; cependant le métastannate se décompose. La production de l'hydrate de potasse lorsqu'on chauffe du métastannate de potasse, m'a empêché de déterminer directement la proportion d'eau que contient ce sel.

ACTION DU CHLORURE D'ÉTAIN SUR L'ACIDE MÉTASTANNIQUE.

Tous les chimistes qui ont préparé de l'acide métastannique savent que souvent cet acide se présente avec une coloration d'un jaune orangé; jusqu'à présent on n'avait pas encore reconnu la cause de cette coloration; on pensait généralement que l'acide métastannique pouvait se présenter tantôt à l'état blanc, tantôt à l'état jaune sans changer de composition; les expériences que j'ai faites dans le but de reconnaître la cause de cette coloration, m'ont démontré que l'acide métastannique ne se colore jamais en jaune que lorsqu'il a été mis en contact avec un sel de protoxyde d'étain, qui exerce sur lui une réaction remarquable.

Si on met, en effet, de l'acide métastannique en contact avec du protochlorure d'étain, on voit l'acide prendre immédiatement une belle couleur jaune orangé; la liqueur

devient très-fortement acide; et si l'acide métastannique est en excès, il ne reste dans la liqueur que de l'acide chlorhydrique tout à fait pur.

Le corps jaune ainsi obtenu est insoluble dans l'eau; desséché à 140 degrés dans un courant d'azote ou d'acide carbonique, il se déshydrate et devient d'un brun noirâtre; on peut également obtenir ce composé noir en traitant l'acide métastannique anhydre par du chlorure d'étain; chauffé au contact de l'air, il absorbe immédiatement l'oxygène et devient blanc en se transformant en acide métastannique: l'acide nitrique réagit sur lui à la température ordinaire, dégage des vapeurs rutilantes, et le convertit en acide métastannique. Il est soluble dans la potasse, et sa dissolution est jaunâtre; mais elle se décolore si l'on vient à faire bouillir la liqueur; en la concentrant, elle se comporte comme un mélange de métastannate de potasse et de protoxyde d'étain en dissolution dans la potasse; à un certain point de concentration, elle laisse déposer de l'étain métallique.

Cet oxyde jaune se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant du chlorure d'étain et une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide métastannique, qui n'est pas du chloride d'étain, et que M. Berzelius a décrite en parlant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide métastannique.

L'analyse a démontré que ce corps jaune ne contient que de l'étain, de l'oxygène et de l'eau. On peut donc le considérer comme un oxyde intermédiaire entre le protoxyde d'étain et l'acide métastannique; mais il ne faut pas confondre cet oxyde d'étain avec l'oxyde d'étain intermédiaire qui a pour formule

$$Sn^2O^3,$$

et que M. Fuchs a obtenu en traitant le chlorure d'étain par le sesquioxyde de fer; cet oxyde est presque blanc, tandis que celui dont je viens de parler est d'un beau jaune.

J'ai fait l'analyse de l'oxyde jaune d'étain en chauffant une certaine quantité de cet oxyde dans un courant d'oxy-

gène sec, et en adaptant au tube dans lequel l'oxyde était placé, un appareil destiné à condenser l'eau, qui, par l'augmentation de poids, indiquait la quantité d'eau contenue dans le composé.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Oxyde............	1,443
Eau..............	0,138
Oxygène absorbé..	0,038

D'où 2,6 pour 100 d'oxygène.
9,5 pour 100 d'eau.

En représentant cet oxyde par la formule

$$Sn^2O^2, SnO + 3HO,$$

la théorie donne 2,5 pour 100 d'oxygène absorbé, et 8,4 d'eau.

On voit que ce composé peut être considéré comme un métastannate du protoxyde d'étain. On sait que les acides métalliques se combinent souvent avec les oxydes des mêmes métaux, pour former une série de corps qui peuvent être considérés, soit comme des oxydes particuliers, soit comme des composés binaires analogues aux sels; cette dernière hypothèse, qui est généralement admise, permet de rendre compte de la faible proportion d'oxygène que ces oxydes absorbent lorsqu'on les chauffe à l'air ou lorsqu'on les traite par des corps oxygénants.

Le métastannate d'étain se forme avec une telle facilité quand on traite l'acide métastannique par le chlorure d'étain, que je regarde la coloration de l'acide métastannique dans cette circonstance, comme un des meilleurs caractères de l'étain, et qui peut, par exemple, permettre de distinguer immédiatement l'acide métastannique de l'acide antimonique. Il ne faut qu'une trace de chlorure d'étain pour teindre en jaune une grande quantité d'acide métastannique; ce qui prouve que le métastannate d'étain possède un pouvoir colorant très-intense.

L'oxyde jaune d'étain que j'ai décrit et que je nomme *métastannate de protoxyde d'étain,* vient se placer à côté du molybdate molybdique (oxyde bleu), du tungstate tungstique (oxyde bleu de tungstène), du chromate d'oxyde de chrome, etc.

Le métastannate de protoxyde d'étain retient souvent avec opiniâtreté des traces de chlorure d'étain, qu'on ne peut lui enlever que par une ébullition prolongée avec l'eau. Je me suis assuré qu'après un lavage suffisant à l'eau bouillante, il ne contenait pas de chlore. On peut, du reste, obtenir du métastannate de protoxyde d'étain en chauffant très-lentement du protoxyde d'étain hydraté au contact de l'air; mais, dans ce cas, il n'est jamais pur.

Je crois que l'acide métastannique et le protoxyde d'étain peuvent se combiner en plusieurs proportions; mais le rapport que je viens d'indiquer est celui qui s'est présenté le plus fréquemment dans mes recherches.

ACIDE STANNIQUE.

L'acide stannique est cette modification de l'acide métastannique que M. Berzelius a découverte en décomposant le chloride d'étain par un alcali.

Je prépare l'acide stannique en traitant le chloride d'étain par du carbonate de chaux ou du carbonate de baryte; dans ce cas, l'acide se précipite sous forme gélatineuse : on peut le laver assez rapidement sur un filtre.

L'acide stannique est immédiatement soluble dans l'acide chlorhydrique, et régénère du bichlorure d'étain, comme M. Berzelius l'a démontré; il est soluble dans l'acide sulfurique, même étendu; mais cette dissolution se décompose par l'ébullition, et l'acide stannique se dépose en totalité.

J'ai déterminé l'eau d'hydratation de l'acide stannique, en analysant un acide qui avait été abandonné dans de l'air sec et à la température ordinaire, jusqu'à ce qu'il ne perdît plus de poids.

J'ai obtenu les nombres suivants :

Acide hydraté...	0,310
Acide anhydre..	0,240
Eau...	0,070

D'où 22,5 pour 100 d'eau.

En représentant cet acide par la formule

$$Sn^2 O^6 + 7 HO,$$

la théorie donne 21,9 pour 100 d'eau.

Cette détermination ne peut pas être d'une grande exactitude, car il est à craindre que la dessiccation n'ait fait perdre à l'acide une certaine quantité de son eau d'hydratation. Du reste, dans cet état l'acide stannique est soluble à froid dans la potasse et la soude, et se trouve insoluble dans l'ammoniaque.

L'acide stannique, desséché dans le vide ou bien à une température de 140 degrés, se transforme d'abord en acide métastannique, perd 5 équivalents d'eau, et ne contient plus que 7,4 pour 100 d'eau; quand il est arrivé à cet état, il ne forme plus de chloride d'étain lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, et ressemble en tous points à l'acide métastannique desséché dans les mêmes circonstances.

Le chlorure d'étain transforme l'acide stannique en un corps jaune qui présente une grande analogie avec celui qu'on obtient avec l'acide métastannique.

Lorsqu'on dissout l'acide stannique dans un alcali, et qu'on précipite le sel par un acide, on obtient un acide stannique qui est soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'avant sa dissolution dans les alcalis, il était insoluble dans l'ammoniaque. Cet acide perd sa solubilité dans l'ammoniaque, par la dessiccation, ou lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau pendant quelques minutes seulement. Cette modification de l'acide stannique rappelle, comme on le voit, celle que l'acide métastannique éprouve dans les mêmes circonstances.

STANNATES.

Les stannates diffèrent essentiellement des métastannates; j'ai dit, en effet, que les métastannates de potasse et de soude sont toujours gélatineux et incristallisables, tandis que les stannates solubles cristallisent très-facilement.

Stannate de potasse. — On obtient le stannate de potasse en dissolvant dans la potasse l'acide stannique qui provient de la décomposition du chloride d'étain par du carbonate de chaux. Il faut employer, dans ce cas, un excès de potasse : on obtient alors, en faisant concentrer la liqueur, de très-beaux cristaux de stannate de potasse.

On peut encore préparer facilement du stannate de potasse par le procédé que je vais décrire. Comme l'analyse de l'acide stannique hydraté avait démontré que cet acide ne différait de l'acide métastannique que par de l'eau, je devais supposer que les stannates ne différaient des métastannates que par une certaine proportion de base. J'ai pensé alors à préparer des stannates de potasse, en calcinant du métastannate de potasse avec un excès d'alcali : je dissous donc dans la potasse de l'acide métastannique préparé par l'acide nitrique, et je calcine ce sel avec un grand excès de potasse dans un creuset d'argent; je ne dépasse jamais la température d'un rouge sombre. J'obtiens ainsi une masse cristalline qui, reprise par l'eau, abandonne par l'évaporation de beaux cristaux de stannate de potasse. On reconnaît que l'acide métastannique s'est transformé, dans cette expérience, en acide stannique, en décomposant le sel par l'acide sulfurique; on précipite ainsi un acide gélatineux qui se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique concentré, en formant du chloride d'étain.

On voit donc que l'acide métastannique peut éprouver, sous l'influence des bases, une modification qui présente une certaine analogie avec celle qu'éprouve l'acide métaphosphorique dans les mêmes circonstance : on sait, en effet, que l'acide métaphosphorique, calciné avec un excès de potasse, se transforme en acide phosphorique, qui ne diffère

du premier acide que par la quantité d'eau qu'il retient lorsqu'il est isolé, et la proportion de base qu'il prend pour former des sels neutres. L'acide métastannique, dans sa calcination avec les bases, se transforme aussi en un nouvel acide qui ne diffère du premier que par sa capacité de saturation.

En parlant de l'action de la chaleur sur le métastannate de potasse, j'ai dit que ce sel était décomposé et que l'acide se trouvait mis en liberté; il est évident que, d'après ce qui vient d'être dit ici, le sel ne se serait pas décomposé s'il eût été calciné avec un excès de base.

Le stannate de potasse est blanc, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il cristallise en prismes rhomboédriques, obliques, transparents, qui n'attirent que très-lentement l'humidité de l'air (1). Le métastannate de potasse a une saveur caustique. Sa réaction est très-alcaline. L'eau paraît le décomposer à la longue en potasse et en métastannate de potasse qui devient gélatineux; il est précipité de sa dissolution par presque tous les sels solubles; ainsi les sels ammoniacaux, les sels de soude, de potasse, forment dans le stannate un précipité gélatineux qui est insoluble dans l'eau, qui tient en dissolution un autre sel, mais qui se dissout dans l'eau pure. L'impossibilité de laver ce précipité sans le dissoudre m'a empêché d'en faire l'analyse; du reste, tous les stannates et les métastannates solubles sont précipités par les sels de potasse, de soude et d'ammoniaque: cette propriété remarquable peut même servir à caractériser cette classe de sels.

Le stannate de potasse a été analysé en précipitant l'acide stannique par l'acide sulfurique dans une liqueur bouillante, en pesant cet acide, puis en évaporant, calcinant et pesant le sulfate de potasse.

---

(1) J'insisterai sous peu dans ce Mémoire sur les formes cristallines des sels formés par les acides métalliques, car M. de la Provostaye a bien [illegible]u me promettre de les déterminer d'une manière précise dans un tra- [illegible]icial.

Je citerai ici le résultat de mes analyses :

Première analyse.

Sel........	0,454
Acide......	0,215
Potasse....	0,138

d'où

Acide......	47,3
Potasse. ...	30,3
Eau..	22,4
	100,0

Deuxième analyse.

Sel........	0,422
Acide......	0,201
Potasse....	0,126

d'où

Acide......	47,5
Potasse	29,8
Eau........	22,7
	100,0

Troisième analyse.

Sel........	0,460
Acide......	0,218
Potasse....	Perdue.

d'où

Acide....... 47,4 pour 100.

Ces analyses conduisent à la formule

$$SnO^2 KO, H^4 O^4.$$

La théorie donnerait

Potasse...	29,9
Acide....	47,4
Eau......	22,7
	100,0

Pour faire accorder les réactions que présente l'acide stannique avec celles que M. Graham a fait connaître dans son travail sur l'acide phosphorique, on pourrait, en multipliant par 3 la formule précédente, représenter le stannate de potasse par la formule suivante :

$$Sn^3 O^6, 3KO + 12 (HO).$$

L'acide stannique, analogue à l'acide phosphorique, deviendrait alors un acide tribasique; et l'acide métastannique serait, comme l'acide métaphosphorique, un acide monobasique.

L'acide que j'ai obtenu en desséchant dans le vide l'acide métastannique, et qui a pour formule

$$Sn^5O^6, 2HO,$$

serait alors l'acide pyrostannique.

Il faudrait, pour compléter l'analogie de l'acide stannique avec l'acide phosphorique, trouver des sels ayant pour formule

$$Sn^5O^6, 2MO,$$

qui deviendraient des pyrostannates.

Lorsque le stannate de potasse est exposé à l'action d'une température rouge, il se déshydrate en partie, et perd 17 pour 100 d'eau; il se transforme alors en une masse blanche pulvérulente, qui se dissout difficilement dans l'eau froide et qui entre en dissolution dans l'eau bouillante. Lorsque le stannate de potasse a été calciné pendant longtemps, à une température rouge, une partie de la potasse devient libre et le sel se transforme en métastannate de potasse.

Il faut, du reste, une température assez élevée pour déshydrater le stannate de potasse; car je me suis assuré que ce sel ne change pas sensiblement de poids lorsqu'on l'expose à une température de 140 degrés.

STANNATE DE SOUDE.

Le stannate de soude se prépare comme le stannate de potasse, soit en dissolvant dans de la soude en excès de l'acide stannique précipité du chloride d'étain par un carbonate insoluble, soit en calcinant au creuset d'argent de l'acide métastannique avec un excès de soude. On obtient, dans ce dernier cas, une masse cristalline qui se dissout entièrement dans l'eau : on peut facilement débarrasser ce sel de la soude en excès avec laquelle il est toujours mé-

langé, en portant la liqueur à l'ébullition; le stannate de soude qui est beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid se précipite. En dissolvant dans l'eau le stannate de soude ainsi obtenu et en le faisant cristalliser lentement, on obtient de très-beaux cristaux de stannate de soude.

Ce sel est blanc, soluble dans l'eau, plus soluble à froid qu'à chaud; il cristallise en tables hexagonales, il est insoluble dans l'alcool, il a une réaction fortement alcaline: il ressemble pour ses autres propriétés au stannate de potasse.

Je l'ai analysé en suivant la méthode que j'ai indiquée en parlant du sel de potasse.

Je citerai ici les résultats de l'analyse de ce sel :

Sel.....	0,515
Acide...	0,272
Soude...	0,113

d'où

Acide...	52,8
Soude...	21,9
Eau....	25,3
	100,0

En représentant ce sel par la formule

$$SnO^2, NaO + 4HO, \quad \text{ou} \quad 3(SnO^2, NaO, 4HO),$$

la théorie donne

Acide...	52,8
Soude...	22,0
Eau....	25,2
	100,0

On voit, d'après cette analyse, que la composition du stannate de soude correspond exactement à celle du stannate de potasse. Aussi le sel de soude soumis à l'action de la chaleur se comporte-t-il en tous points comme le sel de potasse.

Les stannates de potasse et de soude, traités par les dissolutions métalliques, donnent naissance à des précipités qui doivent être considérés comme des stannates insolubles qui correspondent aux sels solubles qui les ont formés.

Tels sont les faits nouveaux que j'avais à faire connaître sur l'acide stannique.

Ils complètent, je crois, l'histoire de cet acide et éclaircissent les points qui jusqu'à présent étaient restés obscurs.

Ils démontrent, en effet, que les deux modifications de l'acide stannique découvertes par M. Berzelius, constituent deux acides distincts qui prennent, pour former des sels neutres, des quantités de base différentes.

Ces expériences établissent en outre une analogie curieuse entre l'acide stannique et l'acide phosphorique, car les stannates semblables aux phosphates ont pour formule générale

$$Sn^{3}O^{6},\ 3MO,$$

et les métastannates qui correspondent alors aux métaphosphates sont représentés par la formule

$$Sn^{3}O^{6},\ MO.$$

Cette différence dans la capacité de saturation des deux acides explique suffisamment les différences de propriété que M. Berzelius a constatées. C'est cette question, si importante dans l'histoire de l'acide stannique, que je désirais surtout traiter dans ce Mémoire.

PLOMB.

Des expériences nombreuses rapprochent, comme on le sait, le plomb de l'étain; les faits nouveaux que je vais faire connaître seront, je crois, de nature à rendre cette ressemblance plus évidente encore.

En plaçant le protoxyde de plomb dans les mêmes circonstances que le protoxyde d'étain, j'ai vu que dans son contact avec les alcalis, il donnait naissance à des réactions qui rappelaient en tous points celles que j'ai décrites en parlant de l'oxyde d'étain.

Quoique ces réactions soient déjà en partie connues des chimistes, je les indiquerai ici, parce qu'elles prennent un nouvel intérêt lorsqu'on les rapproche de celles que j'ai fait connaître pour le protoxyde d'étain.

On sait que l'hydrate de protoxyde de plomb se dissout dans les dissolutions de potasse, de chaux, de soude et de baryte, et que lorsqu'on évapore la liqueur, l'oxyde de plomb, semblable à l'oxyde d'étain, se précipite à l'état anhydre et cristallisé : dans ce cas il est d'un brun olivâtre; lorsqu'on le calcine, il change de couleur comme l'oxyde d'étain, sans perdre de son poids et devient d'un beau jaune.

Le frottement fait prendre à l'oxyde de plomb anhydre la couleur du massicot.

L'oxyde de plomb anhydre est soluble dans la potasse; mais c'est seulement une dissolution de l'oxyde dans la potasse qui se forme dans ce cas; car lorsqu'elle a été faite à chaud, elle laisse déposer, par le refroidissement, de l'oxyde de plomb anhydre qui, comme l'ont remarqué Klaproth et récemment MM. Mitscherlich et Calvert, présente souvent une belle coloration rose.

L'hydrate d'oxyde de plomb peut, comme l'oxyde d'étain hydraté, perdre son eau sous l'influence des alcalis sans entrer en dissolution; c'est ainsi que, lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde de plomb avec une dissolution étendue de potasse, on ne tarde pas à voir le précipité blanc d'hydrate se transformer en cristaux d'oxyde de plomb anhydre. Ainsi, l'oxyde de plomb peut, comme l'oxyde d'étain, cristalliser sans entrer en dissolution.

Quant à l'ammoniaque, elle agit en déshydratant l'oxyde de plomb, comme l'a prouvé M. Payen.

Le protoxyde de plomb hydraté peut aussi se déshydrater sous l'influence des dissolutions alcalines.

On va voir ce rapport curieux entre les protoxydes de plomb et d'étain se poursuivre dans les autres combinaisons du plomb avec l'oxygène.

Je ferai d'abord remarquer ici que le minium, qui est considéré par tous les chimistes comme une combinaison de protoxyde de plomb et de peroxyde, vient se ranger à côté du métastannate de protoxyde d'étain dont j'ai parlé précédemment.

C'est l'analogie du protoxyde d'étain avec le protoxyde de plomb qui m'a fait penser que le peroxyde de plomb qui correspond, par sa composition, à l'acide stannique, pourrait peut-être, comme lui, se combiner avec les alcalis et jouer le rôle d'acide : l'expérience a confirmé ma prévision; car j'ai pu, non-seulement unir le peroxyde de plomb aux alcalis, mais obtenir encore des sels parfaitement cristallisés qui sont formés par la combinaison du peroxyde de plomb avec les bases.

ACIDE PLOMBIQUE.

Comme les expériences que j'ai faites sur le peroxyde de plomb démontrent que ce corps qui, jusqu'à présent, avait été considéré comme un oxyde indifférent, peut se combiner avec les alcalis et former de véritables sels, j'ai cru devoir donner au peroxyde de plomb le nom d'*acide plombique*. Pour démontrer que le peroxyde de plomb est un acide, j'ai essayé de préparer des combinaisons cristallisées d'acide plombique avec les alcalis.

Je donnerai ici les caractères du plombate de potasse. La production de ce sel ne laisse, je crois, aucun doute sur les propriétés acides du peroxyde de plomb.

Plombate de potasse. — Il est impossible de former du plombate de potasse en faisant chauffer de l'acide plombique avec une dissolution étendue de potasse, parce que ce sel n'est stable que dans une liqueur très-alcaline. Pour le produire, on doit faire un mélange de potasse d'une petite quantité d'eau et d'acide plombique, l'introduire dans un creuset d'argent et le faire bouillir pendant quelque temps; l'acide plombique disparaît et se combine avec la potasse. Si alors on reprend la masse par une faible proportion d'eau et si l'on soumet la liqueur à une évaporation lente, elle abandonne de beaux cristaux transparents de plombate de potasse.

Ce sel est blanc, cristallise en rhomboèdres; il est très-

déliquescent; il se dissout dans l'eau alcaline sans se décomposer, mais donne dans l'eau pure une liqueur brune qui contient un biplombate de potasse et laisse déposer ensuite de l'acide plombique hydraté.

Soumis à l'influence d'une température élevée, il se décompose en perdant son eau et dégage ensuite de l'oxygène.

Il a présenté la composition suivante :

Plombate de potasse.	0,397
Acide plombique....	0,241
Potasse.............	0,090

Composition en centièmes.

Acide....	60,7
Potasse...	24,9
Eau......	14,4
	100,0

En représentant ce sel par la formule

$$PbO^2, KO, 3HO,$$

la théorie donne

Acide...	60,0
Potasse..	25,3
Eau. ...	14,7

Si l'on considère ce sel comme un plombate neutre, on voit que dans les plombates, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 2 est à 1.

Plombate de soude. — Ce sel se produit comme celui de potasse, en chauffant au creuset d'argent l'acide plombique avec la soude; seulement le plombate de soude est peu soluble dans l'eau; lorsqu'on le traite par l'eau, il jaunit d'abord et ne tarde pas à devenir entièrement brun.

On peut préparer les plombates insolubles avec facilité, en chauffant à l'air un mélange de protoxyde de plomb et de la base que l'on veut faire entrer dans le sel.

C'est ainsi qu'on obtient facilement des plombates de chaux et de baryte en calcinant des mélanges de litharge avec ces bases; dans ce cas, la suroxydation du protoxyde de plomb est très-rapide.

La constitution du minium est maintenant parfaitement

établie depuis les travaux de MM. Dumas et Berzelius; on sait que ce corps doit être considéré comme un plombate de protoxyde de plomb, qui tantôt est neutre et tantôt basique.

Il m'a paru curieux de préparer du minium par double décomposition. Dans ce but, j'ai fait dissoudre de la litharge dans de la potasse concentrée et j'ai précipité cette liqueur par du plombate alcalin; il s'est formé immédiatement un précipité jaune abondant de minium hydraté.

Ce corps, par une légère dessiccation, se transforme en minium anhydre d'un très-beau rouge. Le minium hydraté peut perdre son eau lorsqu'on le met dans une dissolution concentrée de potasse.

La production du minium par double décomposition explique un fait qui se présente souvent dans la préparation du plombate de potasse: j'ai dit que, pour faire du plombate de potasse, il fallait chauffer l'acide plombique avec une dissolution concentrée de potasse; il se forme toujours, dans ce cas, une certaine proportion de protoxyde de plomb qui se combine avec la potasse, et qui, par l'évaporation de la liqueur, en réagissant sur le plombate de potasse, produit d'abord du minium hydraté jaune, puis du minium anhydre.

Tous les oxydes solubles dans la potasse peuvent former, avec le plombate de potasse, des plombates insolubles.

Il résulte donc de mes recherches sur le deutoxyde de plomb, que ce corps, qui était généralement considéré comme un oxyde indifférent, se combine avec un grand nombre de bases, et joue le rôle d'un acide métallique. Tous les chimistes représentaient le minium par une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb; la science offre un grand nombre d'exemples de combinaisons de deux oxydes métalliques, mais on ne connaissait aucune expérience qui pût faire considérer le deutoxyde de plomb comme un acide métallique, et je crois avoir mis ce point hors de doute.

BISMUTH.

Le protoxyde de bismuth ne se combine pas avec les alcalis ; mais lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde de bismuth hydraté dans une dissolution alcaline, il ne tarde pas à perdre son eau et devient jaune ; si on le regarde à la loupe dans cet état, on reconnaît qu'il est cristallisé en petites aiguilles fines et brillantes.

Ainsi l'oxyde de bismuth peut, comme les oxydes de zinc, de chrome, d'étain, se déshydrater sous l'influence d'une dissolution alcaline; j'ai reconnu que cette déshydratation est plus difficile que celle des oxydes que je viens de citer.

Il reste encore quelques incertitudes sur les formules qui doivent représenter la série d'oxydation du bismuth.

Quelques chimistes rapprochent les oxydes de bismuth des oxydes de fer, de nickel, de cobalt, etc., adoptent pour équivalent du bismuth le nombre 886,92, et représentent alors les deux oxydes de bismuth par les formules suivantes :

$$BiO \text{ et } Bi^2O^3.$$

D'autres, en s'appuyant sur les expériences fort exactes de M. Jacquelain sur les composés du bismuth, sur l'isomorphisme du sulfure et du chlorure de bismuth avec le sulfure et le chlorure d'antimoine, et enfin sur la chaleur spécifique du bismuth et celle de ses combinaisons, déterminée dans ces derniers temps avec tant de soin par M. Regnault, représentent l'équivalent du bismuth par le nombre 1330, et donnent alors aux oxydes de bismuth les formules

$$Bi^2O^3,\ Bi^2O^4.$$

Comme le peroxyde de bismuth se transforme, sous l'influence de la chaleur, en protoxyde, en dégageant de l'oxygène, il est évident que la détermination exacte de la quantité d'oxygène que perd le peroxyde de bismuth, en passant à l'état de protoxyde, devait fixer le rapport de l'oxygène

Troisième expérience.

Acide...........	1,610
Oxygène.........	0,0529

D'où 3,2 pour 100 d'oxygène.

En représentant l'acide bismuthique par Bi^2O^4, et en admettant que cet acide se transforme, par la chaleur, en Bi^2O^3, la théorie donne une perte d'oxygène de 3,26 pour 100. Si l'on avait, au contraire, représenté le protoxyde de bismuth par BiO, et l'acide bismuthique par Bi^2O^3, en adoptant pour l'équivalent du bismuth le nombre 886,92, la perte d'oxygène aurait été de 4,8 pour 100.

On voit donc, d'après ces analyses, que l'acide bismuthique dégage, par la chaleur, le quart d'oxygène qu'il contient, et qu'en représentant le protoxyde de bismuth par la formule

$$Bi^2O^3,$$

l'acide bismuthique devient Bi^2O^4. Mes expériences sur l'acide bismuthique fixent donc l'équivalent du bismuth et la série d'oxydation de ce métal.

ANTIMOINE.

On admet généralement que les trois combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène peuvent se combiner avec les alcalis. Mais, comme ces combinaisons ont été jusqu'ici peu examinées, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre leur étude.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

Le protoxyde d'antimoine hydraté peut se combiner avec les bases; car, lorsqu'on précipite le protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin, on obtient un précipité qui se dissout facilement dans les alcalis.

La dissolution du protoxyde d'antimoine dans les alcalis présente une grande analogie avec celle que forment les oxydes de plomb, d'étain et de chrome; elle se décompose dans les mêmes circonstances; si on l'évapore, même dans

le vide, elle dépose des cristaux de protoxyde d'antimoine.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde d'antimoine avec une dissolution alcaline, il se déshydrate et se transforme, comme l'a prouvé M. Mitscherlich, en aiguilles cristallines de protoxyde d'antimoine.

Le protoxyde d'antimoine anhydre est soluble dans la potasse, comme le protoxyde de plomb, et peut y cristalliser. Lorsqu'on fait fondre, en effet, dans un creuset d'argent, un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, celui-ci se dissout, et, par le refroidissement, cristallise en longues aiguilles blanches qui contiennent de la potasse interposée et qui se désagrégent lorsqu'on les traite par l'eau.

Si l'on calcine à l'air un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, l'oxygène est absorbé rapidement, et le protoxyde d'antimoine se transforme en acide antimonique qui reste uni à la potasse.

Telles sont les principales réactions auxquelles le protoxyde d'antimoine donne naissance dans son contact avec les alcalis; je passe maintenant à l'action des bases sur l'acide antimonieux.

ACIDE ANTIMONIEUX OU ANTIMONIATE DE PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

On donne généralement le nom d'oxyde antimonieux au composé que l'on obtient en calcinant l'acide antimonique. Quelques chimistes considèrent ce corps comme un véritable acide qui peut se combiner aux bases et former des antimonites. D'autres, au contraire, voient, dans l'acide antimonieux, dont la formule est SbO^4, ou mieux Sb^2O^8, un véritable sel qui provient de la combinaison de l'acide antimonique avec le protoxyde d'antimoine, et qui doit être rangé, par conséquent, à côté du stannate de protoxyde d'étain, du plombate de protoxyde de plomb (minium), etc.

dans les deux oxydes de bismuth, et par conséquent résoudre la question.

C'est en étudiant l'action des alcalis sur l'oxyde de bismuth, qu'il m'a été possible de préparer du peroxyde de bismuth parfaitement pur.

On se rappelle que M. Jacquelain, en examinant l'action de la potasse sur le protoxyde de bismuth, avait obtenu une combinaison brune qu'il considérait comme un bismuthate de potasse, et il avait reconnu que l'acide bismuthique avait pour formule

$$Bi^2 O^4.$$

Mais il lui avait été impossible d'obtenir l'acide bismuthique à l'état de liberté; car, lorsqu'il essayait de retirer la potasse du bismuthate en le traitant par un acide, l'acide bismuthique contenu dans le sel se décomposait immédiatement en sel de bismuth et en oxygène.

Les expériences que j'ai faites sur l'acide bismuthique ont entièrement confirmé celles de M. Jacquelain. C'est en les modifiant légèrement que j'ai obtenu l'acide bismuthique dans un état de pureté absolue.

Lorsqu'on calcine du protoxyde de bismuth avec de la potasse au creuset d'argent, l'oxygène est absorbé, la masse se colore, et il se forme une combinaison que je considère, avec M. Jacquelain, comme un bismuthate de potasse: c'est ce sel qui, dans les expériences de M. Jacquelain, se décomposait immédiatement sous l'influence des acides, et dégageait de l'oxygène.

Au lieu d'arrêter la calcination au moment où le bismuthate est formé, je la prolonge encore pendant quelques minutes. Je reprends alors le sel par l'eau, et je le fais bouillir jusqu'à ce que le bismuthate, qui était d'abord jaune, devienne entièrement brun.

Il est facile de se rendre compte de ce qui se passe ici : le bismuthate, dans son ébullition avec l'eau, se décompose ;

l'acide bismuthique se déshydrate en présence d'une liqueur alcaline, et se précipite à l'état anhydre.

Or l'acide bismuthique hydraté qui, en sortant d'un sel, était facilement décomposable par les acides, devient parfaitement stable lorsqu'on l'a précipité à l'état anhydre par le procédé que je viens d'indiquer. On peut donc d'abord le laver avec l'acide nitrique étendu, et ensuite avec l'acide concentré.

On voit que la modification que j'ai introduite dans l'expérience de M. Jacquelain a été de calciner pendant longtemps le mélange de potasse et d'oxyde de bismuth, et ensuite de faire bouillir le bismuthate dans de l'eau alcaline avant de le traiter par un acide.

J'ai décomposé, en un mot, le bismuthate par un alcali, au lieu de le décomposer par un acide.

ACIDE BISMUTHIQUE.

Ce corps est brun et ressemble à l'acide plombique, il est insoluble dans l'eau, il se décompose, par la chaleur, en oxygène et en protoxyde de bismuth; les acides concentrés forment, avec lui, des sels de protoxyde de bismuth et dégagent de l'oxygène. Il réagit sur l'acide chlorhydrique en produisant du chlore et du chorure de bismuth. Il se dissout dans la potasse fondue et forme une liqueur d'un brun très-foncé qui est immédiatement décomposé par l'eau en bismuthate jaune de potasse insoluble.

L'analyse de l'acide bismuthique a été faite en déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage par la chaleur.

Je ferai connaître ici les résultats de cette analyse :

Première expérience.

Acide bismuthique	1,090
Oxygène.........	0,034

D'où 3,12 pour 100 d'oxygène.

Deuxième expérience.

Acide..........	1,478
Oxygène........	0,04576

D'où 3,1 pour 100 d'oxygène.

Troisième expérience.

Acide...........	1,610
Oxygène.........	0,0529

D'où 3,2 pour 100 d'oxygène.

En représentant l'acide bismuthique par Bi^2O^4, et en admettant que cet acide se transforme, par la chaleur, en Bi^2O^3, la théorie donne une perte d'oxygène de 3,26 pour 100. Si l'on avait, au contraire, représenté le protoxyde de bismuth par BiO, et l'acide bismuthique par Bi^2O^3, en adoptant pour l'équivalent du bismuth le nombre 886,92, la perte d'oxygène aurait été de 4,8 pour 100.

On voit donc, d'après ces analyses, que l'acide bismuthique dégage, par la chaleur, le quart d'oxygène qu'il contient, et qu'en représentant le protoxyde de bismuth par la formule

$$Bi^2O^3,$$

l'acide bismuthique devient Bi^2O^4. Mes expériences sur l'acide bismuthique fixent donc l'équivalent du bismuth et la série d'oxydation de ce métal.

ANTIMOINE.

On admet généralement que les trois combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène peuvent se combiner avec les alcalis. Mais, comme ces combinaisons ont été jusqu'ici peu examinées, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre leur étude.

PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

Le protoxyde d'antimoine hydraté peut se combiner avec les bases; car, lorsqu'on précipite le protochlorure d'antimoine par un carbonate alcalin, on obtient un précipité qui se dissout facilement dans les alcalis.

La dissolution du protoxyde d'antimoine dans les alcalis présente une grande analogie avec celle que forment les oxydes de plomb, d'étain et de chrome; elle se décompose dans les mêmes circonstances; si on l'évapore, même dans

le vide, elle dépose des cristaux de protoxyde d'antimoine.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde d'antimoine avec une dissolution alcaline, il se déshydrate et se transforme, comme l'a prouvé M. Mitscherlich, en aiguilles cristallines de protoxyde d'antimoine.

Le protoxyde d'antimoine anhydre est soluble dans la potasse, comme le protoxyde de plomb, et peut y cristalliser. Lorsqu'on fait fondre, en effet, dans un creuset d'argent, un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, celui-ci se dissout, et, par le refroidissement, cristallise en longues aiguilles blanches qui contiennent de la potasse interposée et qui se désagrégent lorsqu'on les traite par l'eau.

Si l'on calcine à l'air un mélange de potasse et de protoxyde d'antimoine, l'oxygène est absorbé rapidement, et le protoxyde d'antimoine se transforme en acide antimonique qui reste uni à la potasse.

Telles sont les principales réactions auxquelles le protoxyde d'antimoine donne naissance dans son contact avec les alcalis; je passe maintenant à l'action des bases sur l'acide antimonieux.

ACIDE ANTIMONIEUX OU ANTIMONIATE DE PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

On donne généralement le nom d'oxyde antimonieux au composé que l'on obtient en calcinant l'acide antimonique. Quelques chimistes considèrent ce corps comme un véritable acide qui peut se combiner aux bases et former des antimonites. D'autres, au contraire, voient, dans l'acide antimonieux, dont la formule est SbO^4, ou mieux Sb^2O^8, un véritable sel qui provient de la combinaison de l'acide antimonique avec le protoxyde d'antimoine, et qui doit être rangé, par conséquent, à côté du stannate de protoxyde d'étain, du plombate de protoxyde de plomb (minium), etc.

Plusieurs expériences viennent appuyer cette manière de voir, et, pour ne citer que celle qui me paraît décisive, je rappellerai que M. Mitscherlich a reconnu que, sous l'influence du bitartrate de potasse, le prétendu acide antimonieux donne naissance à de l'acide antimonique et à de l'émétique. Il est probable que la crème de tartre n'aurait pas, dans cette circonstance, formé du protoxyde d'antimoine, si ce corps n'eût préexisté dans l'acide antimonieux. L'action que les bases exercent sur l'acide antimonieux prouve aussi que ce corps doit être considéré comme un antimoniate de protoxyde d'antimoine.

Lorsqu'on traite, en effet, de l'acide antimonieux par de la potasse concentrée, on obtient une liqueur qui présente tous les caractères d'un antimoniate et d'une dissolution de protoxyde d'antimoine dans un alcali. La dissolution du protoxyde d'antimoine dans un alcali se reconnaît, comme on le sait, en ce qu'elle laisse déposer du protoxyde d'antimoine lorsqu'on l'étend d'eau. L'antimoniate qu'on forme, ainsi traité par un acide, laisse précipiter de l'acide antimonique qui, sous l'influence de la chaleur, dégage de l'oxygène. En parlant de l'antimoniate de potasse, je ferai connaître un caractère très-sensible qui m'a permis de reconnaître ici la production de ce sel.

La potasse fondue exerce une action semblable sur l'acide antimonieux ; elle le décompose d'abord en protoxyde d'antimoine et en acide antimonique ; mais, comme la réaction se fait à l'air, l'oxygène est absorbé et l'oxyde d'antimoine est transformé rapidement en acide antimonique.

Il résulte donc des faits que je viens de faire connaître, que le corps qu'on nomme acide antimonieux se comporte, dans son contact avec les bases, comme un antimoniate de protoxyde d'antimoine, et que les sels qui ont été pris jusqu'à présent pour des antimonites sont de véritables antimoniates.

ANTIMONIATES.

Les antimoniates ont été étudiés par un grand nombre de chimistes, et cependant l'étude de ces sels laisse encore beaucoup à désirer.

Les faits nouveaux que je vais faire connaître sont de nature, je crois, à donner de l'intérêt à l'histoire des antimoniates, car ils prouvent que l'antimoniate de potasse peut devenir un réactif important pour l'analyse.

ANTIMONIATE DE POTASSE INSOLUBLE.

(Biantimoniate de M. Berzelius.)

M. Berzelius admet l'existence de deux antimoniates de potasse : l'un qui est insoluble dans l'eau et qu'il nomme biantimoniate; l'autre qui est soluble, qui ne cristallise pas, qui se présente toujours à l'état gommeux, et qui doit être considéré comme un antimoniate neutre. Le premier de ces sels a pour formule

$$2\,SbO^5,KO,$$

et le second est représenté par

$$SbO^5,KO.$$

M. Berzelius considère donc le sel soluble comme le sel neutre, et le sel insoluble comme le bisel.

Le biantimoniate de potasse paraît avoir une grande fixité, car j'ai reconnu que, lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de potasse concentrée, il se dissout entièrement; mais la liqueur, par le refroidissement, le laisse déposer presque en totalité. Pour transformer l'antimoniate insoluble en antimoniate gommeux, il est indispensable de calciner au creuset d'argent le biantimoniate avec un excès de potasse.

En attaquant l'antimoine par le nitre, j'ai remarqué souvent que, lorsqu'on porte le mélange de nitre et d'antimoine à une température basse, on obtient une grande quantité d'antimoniate insoluble, mais que, lorsqu'on le calcine, au

contraire, pendant longtemps au rouge, toute la masse se trouve alors entièrement transformée en antimoniate gommeux soluble dans l'eau. Si j'insiste sur cette expérience, c'est qu'elle vient à l'appui de celles qui ont été faites par M. Chevreul sur le sous-azotate de bismuth, et sur l'influence que les dissolvants exercent sur les sels. Elles démontrent, comme on le sait, qu'un sel basique insoluble peut se former en présence d'un excès d'acide, et qu'un sel acide insoluble peut se précipiter en présence d'un alcali.

Je me propose de revenir prochainement sur cette question, en examinant la tendance de quelques oxydes à former des sels basiques ou acides.

Pour compléter ce que j'avais à dire ici sur l'antimoniate de potasse insoluble, j'ajouterai que ce sel est soluble à chaud dans une dissolution de potasse; que la plus grande partie se dépose par le refroidissement de la liqueur, mais qu'il en reste cependant toujours en dissolution : or, cette dissolution forme, avec les sels de potasse solubles, un précipité blanc et floconneux. Cette propriété, qu'on ne retrouve pas dans l'antimoniate gommeux, démontre d'abord que le sel insoluble ne se transforme pas immédiatement en antimoniate gommeux, lorsqu'on le fait dissoudre dans les alcalis; elle explique, en outre, certaines réactions accidentelles que présentent les antimoniates solubles dont je vais parler maintenant.

ANTIMONIATE DE POTASSE GOMMEUX.

M. Berzelius fait connaître, dans son ouvrage, les procédés de préparation de ce sel.

Il se dissout dans l'eau; quelques sels solubles forment avec lui un précipité blanc; je citerai surtout le chlorhydrate d'ammoniaque. Il peut dissoudre facilement de l'antimoniate de potasse insoluble, et alors ce mélange d'antimoniate gommeux et d'antimoniate insoluble est précipité

par tous les sels solubles. C'est ce dernier caractère que présente la liqueur que l'on obtient en traitant par l'eau le produit de l'action du nitre sur l'antimoine ; car elle contient différents sels de potasse solubles, et principalement de l'antimoniate de potasse gommeux et de l'antimoniate insoluble.

Je reviendrai sur ce point en parlant de la préparation du réactif qui peut précipiter la soude.

La réaction que les sels de soude exercent sur l'antimoniate de potasse gommeux doit être indiquée ici avec détail.

Lorsqu'on verse dans un sel de soude une dissolution concentrée d'antimoniate de potasse gommeux, on obtient un précipité gélatineux qui correspond à l'antimoniate de potasse qui l'a formé.

Ce précipité est d'abord soluble dans l'eau; mais la dissolution de ce sel ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer de petits cristaux blancs, grenus, d'antimoniate de soude presque insoluble. Cette précipitation, comme celle du phosphate ammoniaco-magnésien, est favorisée par l'agitation.

Si l'on verse dans un sel de soude une dissolution étendue d'antimoniate de potasse gommeux, le sel de soude gélatineux correspondant au sel gommeux de potasse n'apparaît pas, puisqu'il trouve assez d'eau pour se dissoudre; et ce n'est qu'après un certain temps d'agitation qu'on voit l'antimoniate de soude cristallisé se précipiter et s'attacher fortement aux parois du verre.

On peut donc comprendre maintenant ce qui se passe lorsqu'on verse dans un sel de soude une dissolution d'antimoniate de potasse préparée en lavant l'antimoine diaphorétique.

Il se forme souvent un précipité blanc floconneux qui est dû à l'antimoniate insoluble que le sel gommeux retient en dissolution ; le précipité gélatineux que l'on obtient dans

des liqueurs concentrées est le sel de soude qui correspond au sel de potasse gommeux; et enfin ce dernier sel disparaît dans l'eau pour se transformer ensuite en un antimoniate de soude cristallisé et insoluble dont je parlerai bientôt.

J'ai fait l'analyse de l'antimoniate de potasse gommeux, et j'ai trouvé à ce corps la même composition que celle que M. Berzelius a fait connaître.

ANTIMONIATE DE POTASSE DÉLIQUESCENT.

Lorsqu'on calcine au creuset d'argent de l'acide antimonique ou de l'antimoniate de potasse gommeux avec trois parties de potasse, on obtient une masse entièrement soluble dans l'eau alcaline; la liqueur, par l'évaporation lente, abandonne des cristaux mamelonnés d'un antimoniate de potasse déliquescent.

Ce sel se purifie difficilement, car il est décomposé par l'eau; je l'ai desséché rapidement entre des doubles de papier joseph, et je l'ai soumis à l'analyse. Il a présenté la composition suivante :

Première expérience.

Sel.....	0,542
Potasse.	0,133
Acide..	0,230

La potasse est à l'acide comme 1 est à 1,729.

Seconde expérience.

Sel.....	0,314
Potasse.	0,095
Acide...	0,155

La potasse est à l'acide comme 1 est à 1,63.

Je me suis contenté ici de déterminer le rapport de l'acide à la base, parce que ce sel est très-déliquescent et qu'il est difficile de le débarrasser entièrement de l'eau hygrométrique qu'il contient.

En représentant ce sel par la formule

$$SbO^5, 2KO,$$

le rapport entre la base et l'acide est de 1 : 1,78.

On voit que ce sel peut être considéré comme un antimoniate à 2 équivalents de base.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant un certain temps dans l'eau et qu'on évapore sa dissolution, elle ne tarde pas à laisser déposer de l'antimoniate de potasse gommeux et retient en dissolution de l'alcali libre.

Si, au contraire, on traite le sel déliquescent par de l'eau froide, il est encore décomposé en potasse qui reste en dissolution; mais, au lieu de former, comme dans le cas précédent, de l'antimoniate gommeux, il se transforme en un nouveau sel de potasse, peu soluble dans l'eau, que je nommerai *antimoniate grenu.*

C'est ce dernier sel qui précipite la soude de sa dissolution et qui peut devenir un réactif précieux pour l'analyse.

ANTIMONIATE DE POTASSE GRENU.

En résumant ici la préparation de ce sel, on voit que, pour l'obtenir, il faut traiter d'abord l'antimoine par le nitre pour former de l'antimoniate insoluble, laver ce sel à l'eau tiède pour enlever l'azotate et l'azotite de potasse, le dessécher et le calciner ensuite au creuset d'argent avec trois parties de potasse. La calcination doit être poussée jusqu'au moment où la masse se dissout entièrement dans l'eau; à ce point, on arrête la calcination et l'on reprend par l'eau. La liqueur claire est soumise à une évaporation dans le vide et laisse bientôt déposer des cristaux d'antimoniate déliquescent.

Ce dernier sel, par un lavage à l'eau froide, se transforme en antimoniate grenu.

Tel est le réactif que je propose pour précipiter la soude et pour la caractériser.

Comme c'est l'évaporation dans le vide qui rend la préparation de ce réactif un peu longue, pour l'abréger, on peut évaporer la liqueur à feu nu jusqu'à ce qu'elle laisse

déposer des cristaux d'antimoniate, qui, dans ce cas, est mélangé à du carbonate de potasse ; un lavage enlève ce dernier sel.

L'antimoniate grenu jouit des propriétés suivantes : il est blanc, il n'est pas déliquescent, l'eau froide le dissout lentement ; il a présenté la composition suivante :

Sel	0,300
Potasse.	0,050
Acide...	0,183

Composition en centièmes.

Acide...	61,0
Eau.....	21,6
Potasse..	16,6
	99,2

Détermination de l'eau.

Sel hydraté.....	0,236
Sel anhydre.....	0,186

En représentant ce sel par la formule

$$SbO^5, KO, 7HO,$$

la théorie donne, pour composition en centièmes :

Potasse...........	16,9
Acide antimonique.	61,3
Eau..............	21,8
	100,0

On voit donc que ce sel contient la même quantité de base et d'acide que l'antimoniate de potasse gommeux, et cependant ces deux sels diffèrent par plusieurs propriétés.

En effet, le sel gommeux en dissolution concentrée forme, dans les sels de soude, un précipité blanc floconneux, qui se dissout dans un excès d'eau, pour se transformer ensuite en antimoniate cristallin et insoluble; tandis que l'antimoniate grenu produit *immédiatement*, dans les sels de soude, un précipité cristallin : c'est là son caractère principal.

Le sel gommeux précipite les dissolutions étendues de

sel ammoniac ; le sel grenu ne forme aucun précipité dans les dissolutions étendues de ce sel.

Ces caractères suffisent, je crois, pour distinguer les deux antimoniates ; on pourrait donc considérer ces deux sels comme isomériques ; mais lorsqu'on soumet le sel grenu à une température de 200 degrés, il retient toujours 1 équivalent d'eau, et est représenté par la formule

$$SbO^5, KO, HO.$$

On pourrait peut-être considérer cet équivalent d'eau comme jouant le rôle de base. L'antimoniate de potasse grenu devient alors un sel à 2 équivalents de base, correspondant au sel de potasse déliquescent, tandis que le sel de potasse gommeux est un sel à un seul équivalent de base. Pour éviter toute hypothèse sur la constitution du sel précédent, je le considérerai simplement comme un composé isomérique avec l'antimoniate gommeux ; car ces deux sels ont exactement la même composition quand on les a desséchés à 300 degrés.

Lorsqu'on veut employer l'antimoniate grenu pour précipiter la soude, on doit le laver à l'eau froide, pour lui enlever l'alcali en excès, qui lui ôte de la sensibilité : on n'arrête le lavage qu'après s'être assuré que l'eau précipite immédiatement une dissolution étendue d'un sel de soude.

Quand la précipitation n'est pas instantanée, le sel est encore alcalin.

Après ce lavage on dissout l'antimoniate dans l'eau froide, on filtre la liqueur, qui est souvent trouble, et l'on procède à la précipitation. J'ai reconnu qu'il était utile de verser l'antimoniate de potasse dans le sel de soude, lorsqu'on veut précipiter entièrement cette dernière base.

Le réactif que je viens de faire connaître peut se conserver en dissolution pendant longtemps sans altération ; j'en ai dans mon laboratoire depuis plusieurs mois, qui ne s'est pas encore décomposé ; cependant il perd, à la longue,

de sa sensibilité, en se transformant en antimoniate gommeux, et finit même par laisser déposer du biantimoniate insoluble.

Je crois pouvoir annoncer avec certitude que ce réactif de la soude est beaucoup plus sensible que ceux qui précipitent la potasse; car j'ai reconnu que l'antimoniate de potasse accuse facilement, dans une liqueur, la présence de $\frac{1}{300}$ de soude.

Je dois dire, enfin, que l'antimoniate de potasse préparé comme je l'ai indiqué, n'est jamais troublé par les sels de potasse; cette précipitation n'a lieu que lorsque l'antimoniate grenu tient en dissolution de l'antimoniate insoluble.

Je crois donc que le sel que je viens de faire connaître sera maintenant toujours employé pour caractériser la soude, et que peut-être il pourra servir à la doser dans une analyse.

Lorsque, en effet, le réactif a été préparé avec les soins que j'ai indiqués, j'ai reconnu qu'il pouvait souvent précipiter entièrement la soude, et lorsque cette précipitation n'est pas complète, l'addition d'une faible quantité d'alcool détermine alors le dépôt de l'antimoniate insoluble. Il est indispensable, dans ce cas, de reprendre par l'eau le précipité formé par l'alcool; les autres sels se dissolvent, et l'antimoniate de soude reste seul précipité.

Je n'indique, du reste, cette dernière application de l'antimoniate de soude, qu'avec réserve, car le temps ne m'a pas encore permis de faire toutes les expériences que réclame une question analytique de cette importance.

Lorsqu'on se propose de distinguer un sel de potasse d'un sel de soude, au lieu d'employer l'antimoniate de potasse grenu, dont la préparation est toujours un peu longue, on peut se servir de l'antimoniate de potasse gommeux, préparé en calcinant, à une température très-élevée, 3 parties de nitre et 1 partie d'antimoine.

Dans ce cas seulement la précipitation ne se fait pas immédiatement, et doit être favorisée par l'agitation.

Il ne faut pas oublier que l'antimoniate de potasse gommeux, préparé comme je viens de l'indiquer, tient toujours en dissolution un peu d'antimoniate insoluble qui forme, avec tous les sels solubles, un précipité blanc; mais ce précipité, qui est floconneux, peu abondant, ne sera jamais confondu avec l'antimoniate de soude, qui est toujours cristallin.

Lorsqu'on veut caractériser avec certitude un sel de soude formé par un acide organique, il est important de transformer ce sel en carbonate, en chlorure ou en sulfate, car j'ai vu souvent l'antimoniate de potasse former à la longue, dans des sels organiques à base de potasse, un précipité floconneux qui ne peut certainement pas être pris pour de l'antimoniate de soude, mais qui cependant pourrait induire en erreur un chimiste peu exercé.

Pour résumer ici les avantages que peut présenter dans l'analyse chimique le nouveau réactif de la soude, et pour répondre en peu de mots aux chimistes qui se sont peut-être un peu trop empressés de commenter mes expériences avant de les connaître et qui n'ont voulu voir que les inconvénients d'un réactif, sans en considérer les avantages: je dirai qu'il est certainement à regretter que l'antimoniate de potasse grenu se décompose à la longue dans l'eau, et que l'insolubilité des antimoniates terreux et métalliques rende nécessaire l'élimination de ces sels dans l'essai d'un sel de soude; mais, comme l'antimoniate de potasse est jusqu'à présent le seul corps qui forme dans les sels de soude un précipité presque insoluble, je suis persuadé que ce sel sera désormais considéré par tous les chimistes qui voudront examiner ses propriétés sans prévention, comme un réactif précieux, et que son emploi pourra faire découvrir la présence de la soude dans des corps où l'on ne supposait pas l'existence de cette base.

Je crois avoir indiqué dans ce Mémoire toutes les précautions qu'exige l'emploi de l'antimoniate de potasse dans

l'analyse, j'espère que ce réactif pourra bientôt être mis entre les mains des fabricants qui ont intérêt à découvrir la proportion de sel de soude que contient un sel de potasse. Mais je considère cette question comme étant entièrement indépendante de celle que j'ai traitée dans ce Mémoire, elle ne sera résolue pour moi que lorsque j'aurai pu rendre le réactif assez certain pour être mis entre les mains d'une personne étrangère à la chimie. Ce point est essentiel dans les procédés d'analyse qui doivent s'appliquer aux produits commerciaux.

M. Gay-Lussac, en traitant les questions d'analyse industrielle, dans ses Mémoires sur l'alcalimétrie, nous a donné un modèle dont on ne doit pas s'écarter.

ANTIMONIATE DE SOUDE.

Ce sel se produit, comme je l'ai dit précédemment, dans la réaction d'un antimoniate de potasse soluble sur un sel de soude; il se précipite immédiatement en petits cristaux lorsque c'est l'antimoniate de potasse grenu qui l'a formé : sa précipitation est lente au contraire, lorsque pour le produire on emploie l'antimoniate gommeux; dans ce dernier cas, ses cristaux sont souvent assez gros.

Ce sel est blanc, presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante; il présente la composition suivante :

Détermination de l'acide antimonique et de la soude.

Sel.....	0,300
Acide...	0,193
Soude..	0,036

Composition en centièmes.

Acide...	64,3
Soude...	12,0

Détermination de l'eau.

Sel hydraté...	0,350
Sel anhydre..	0,266

D'où 24 pour 100.

En représentant ce sel par la formule

$$SbO^5, NaO, 7HO,$$

la théorie donne en centièmes :

Acide antimonique.	64,2
Soude............	11,9
Eau	23,9
	100,0

On voit que ce sel correspond, pour sa composition, à l'antimoniate de potasse grenu.

Si on le chauffe pendant longtemps entre 180 et 200 degrés, il ne perd pas toute la quantité d'eau qu'il contient et en retient toujours 1 équivalent. Ainsi desséché, il a pour formule

$$SbO^5, NaO, HO.$$

Ce sel peut donc être considéré comme un antimoniate bibasique dans lequel 1 équivalent de base est remplacé par 1 équivalent d'eau basique. L'antimoniate de soude insoluble avait déjà été décrit par M. Mitscherlich.

Tels sont les faits nouveaux que j'avais à faire connaître sur l'acide antimonique; on voit que cet acide peut se combiner avec les bases en trois proportions différentes.

La première classe de sels a pour formule générale

$$2 (SbO^5) MO;$$

la deuxième doit être représentée par

$$SbO^5, MO;$$

la troisième par la formule

$$SbO^5, 2 MO.$$

Mais dans cette dernière classe, 1 équivalent de base peut être remplacé par 1 équivalent d'eau.

On voit donc que l'acide antimonique peut se combiner avec les bases en différentes proportions; qu'une certaine partie de la base peut être remplacée par une quantité d'eau équivalente, et que, pour obtenir ces différents sels, il est indispensable de calciner l'acide antimonique avec

la proportion de base qu'on veut faire entrer en combinaison.

CUIVRE.

Proust avait reconnu depuis longtemps que le bioxyde de cuivre, qui est considéré généralement comme insoluble dans les alcalis fixes, peut, dans certains cas, se dissoudre dans la potasse. Cette solubilité est assez difficile à constater. Il résulte de mes expériences que, lorsqu'on met de l'hydrate de bioxyde de cuivre en contact avec une dissolution de potasse très-concentrée, il se dissout en entier et fait prendre à la liqueur une belle couleur bleue; mais cette combinaison est fort peu stable, elle se décompose par une faible élévation de température, en laissant déposer du bioxyde de cuivre anhydre. La précipitation du bioxyde de cuivre anhydre en présence d'une dissolution de potasse, après avoir été dissous dans cette base, est un fait qui se rattache à ce qui a été dit dans ce Mémoire sur la déshydratation des oxydes métalliques.

Il me reste à faire connaître quelques expériences qui prouvent que le cuivre peut former une combinaison plus oxygénée que le bioxyde, et qui présente les propriétés d'un acide métallique.

Lorsqu'on fait réagir du nitre sur du cuivre allié à de faibles quantités de zinc, l'action est vive et le cuivre donne naissance à une masse brune qui, traitée par l'eau, se dissout en partie.

La liqueur qu'on obtient dans ce cas présente une belle couleur rose; mais, passant rapidement par les nuances du bleu et du violet, elle se décolore tout à coup, dégage de l'oxygène et laisse déposer de l'oxyde de cuivre anhydre.

Ce composé est d'une instabilité qui n'a peut-être pas d'exemple en chimie; je n'ai pas encore pu, jusqu'à présent, en faire l'étude; souvent même il m'a été impossible de reproduire à volonté le phénomène que je viens de dé-

crire. Le cuivre seul n'est pas sensiblement attaqué par le nitre; il faut, pour que cette action ait lieu, l'intervention d'un métal qui, comme le zinc, produise avec le nitre une température très-élevée.

On se rappelle peut-être qu'en parlant du ferrate de potasse, j'ai dit qu'on pouvait obtenir facilement ce sel en traitant du peroxyde de fer par de l'hypochlorite de potasse alcalin. J'ai reconnu de même qu'en arrosant de l'hydrate de deutoxyde de cuivre avec de l'hypochlorite alcalin, on obtenait une liqueur brune qui, par l'addition de l'eau, laissait déposer de l'oxyde de cuivre anhydre et dégageait de l'oxygène.

Ces faits établissent donc d'une manière positive l'existence des cuprates.

ACIDES DE L'OSMIUM.

L'osmium doit être placé parmi les métaux acidifiables. On sait, en effet, que ce métal peut, en se combinant avec l'oxygène, former un acide volatil et cristallisable.

Les propriétés de l'acide osmique, et celles des autres composés de l'osmium, sont à peine connues : M. Berzelius dit, à la fin de l'important Mémoire qu'il a publié sur les métaux qui accompagnent le platine, « que les recherches » dont il a fait connaître les principaux résultats ne » peuvent être considérées que comme une esquisse de » l'histoire longue et difficile de l'osmium. »

Les difficultés que présente la préparation des composés de l'osmium, et l'action des vapeurs d'acide osmique sur l'économie animale, ont jusqu'alors empêché les chimistes de continuer les belles recherches de M. Berzelius sur l'osmium.

Je ferai connaître d'abord un procédé qui permet d'isoler facilement l'osmium et l'iridium contenu dans les résidus de la mine de platine, et j'examinerai ensuite les

ACIDE OSMIEUX.

L'acide osmieux, semblable aux acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'est stable que lorsqu'il est combiné aux bases.

Quand on traite un osmite par un acide faible, même par l'acide carbonique, l'acide osmieux qui se trouve isolé se décompose immédiatement, donne un dépôt de bioxyde d'osmium hydraté, et dégage de l'acide osmique.

L'acide osmieux a été analysé en combinaison avec les bases; il est représenté par la formule

$$OsO^4;$$

il forme, avec quelques bases, des sels parfaitement définis.

Les osmites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau, les autres sels sont insolubles.

OSMITE DE POTASSE.

Comme l'osmite de potasse est d'une préparation facile, qu'il peut cristalliser, et que ses cristaux se conservent sans altération dans l'air sec, les propriétés de ce sel seront décrites ici avec détail; elles serviront à caractériser les osmites.

Préparation de l'osmite de potasse. — Ce sel prend naissance lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

C'est ainsi qu'en versant quelques gouttes d'alcool dans de l'osmiate de potasse, le liquide s'échauffe, prend immédiatement une belle teinte rose, dégage une forte odeur d'aldéhyde et laisse précipiter une poudre cristalline d'osmite de potasse.

On peut aussi préparer de l'osmite de potasse parfaitement cristallisé, en traitant de l'osmiate de potasse par de l'azotite de potasse. Dans ce cas, l'azotite passe à l'état d'azotate. Je reviendrai sur cette réaction en parlant de la cristallisation de l'osmite de potasse.

doivent être pulvérisés rapidement et introduits dans une cornue tubulée qui communique avec un appareil condensateur ordinaire. La tubulure de la cornue porte un tube en S qui permet d'introduire à volonté de l'acide azotique dans la cornue.

En chauffant avec précaution, on peut éviter les soubresauts et obtenir de l'acide osmique parfaitement blanc qui vient se condenser dans le ballon.

On arrête la distillation lorsque les vapeurs n'ont plus l'odeur de l'acide osmique.

Le résidu est traité par l'eau qui enlève les sels solubles; la partie insoluble est reprise par l'eau régale qui dissout complétement les oxydes d'osmium et d'iridium.

On précipite alors cette dissolution par le sel ammoniac; il se forme un dépôt rouge-brun de chlorure ammoniaco-iridique et de chlorure ammoniaco-osmique.

Il avait été jusqu'à présent impossible d'opérer la séparation de ces deux sels; M. Berzelius dit en effet, en parlant de la préparation de l'iridium, que ce métal retient toujours de l'osmium, qu'on n'enlève qu'incomplétement par un grillage dans l'oxygène ou par l'action de l'eau régale.

J'ai trouvé un procédé très-simple qui permet de *séparer* ces deux sels doubles l'un de l'autre.

Il résulte de mes expériences que l'acide sulfureux prend au chlorure ammoniaco-iridique une certaine quantité de son chlore, et le fait passer à l'état de chlorure ammoniaco-irideux soluble, tandis que le sel double d'osmium n'éprouve, dans ce cas, aucune réduction.

Ainsi, en faisant arriver un courant d'acide sulfureux dans l'eau qui tient en suspension les deux sels doubles, l'iridium entre seul en dissolution, et l'osmium reste précipité à l'état de chlorure ammoniaco-osmique rouge.

[illegible] calciné dans un courant d'hydrogène, [illegible] que; tandis que la liqueur qui [illegible] 'iridium, abandonne par l'éva-

d'azote, on lui fait perdre toute son eau de cristallisation; on le transforme en osmite anhydre qui devient brun et qui conserve son entière solubilité dans l'eau. Le sel ne s'est donc pas décomposé par la chaleur.

L'acide carbonique, en passant sur de l'osmite de potasse chauffé légèrement, le décompose et forme du carbonate de potasse, du bioxyde d'osmium et de l'acide osmique.

L'hydrogène transforme l'osmite de potasse en osmium métallique et en hydrate de potasse. Il ne se produit pas dans cette réduction de combinaison d'hydrogène et d'osmium.

C'est en me fondant sur les réactions qui précèdent que j'ai pu faire l'analyse de l'osmite de potasse, qui présentait des difficultés réelles.

J'ai déterminé l'eau de cristallisation de l'osmite de potasse en le calcinant dans un courant d'azote.

La potasse a été obtenue en chauffant le sel avec l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'acide osmique, et le nitre a été transformé en sulfate neutre de potasse.

En réduisant par l'hydrogène l'osmite de potasse anhydre, j'ai pu déterminer l'oxygène de l'acide osmieux; il est évident que, dans ce cas, la potasse retient 1 équivalent d'eau : cette opération donne l'osmium métallique et permet de le doser.

Je ferai connaître maintenant le détail de mes analyses.

DÉTERMINATION DE L'EAU DE CRISTALLISATION.

Sel. 0,511
Perte.... 0,050
D'où 9,7 pour 100.

En représentant le sel par la formule

$$OsO^2, KO, 2HO,$$

et en admettant qu'il perd par la calcination dans l'azote 2HO, la théorie donne 9,5 pour 100.

lait avec facilité dans l'oxygène en ne laissant que des traces de substances étrangères.

L'oxygène était produit par la calcination du chlorate de potasse préalablement fondu.

La combustion de l'osmium et la condensation de l'acide osmique ont été faites dans un tube de verre composé de trois parties.

La première contenait l'osmium; la seconde, qui plongeait dans un mélange réfrigérant, était destinée à condenser l'acide osmique, et la troisième, qui était remplie de fragments de potasse, retenait l'acide osmique entraîné par le courant d'oxygène.

Un tube à potasse placé à la suite du tube à combustion ne devait pas changer de poids pendant l'opération et servait de témoin; l'acide osmique s'est condensé entièrement dans la partie froide du tube, et les premiers fragments de potasse n'ont pas changé de couleur.

Je donne ici les résultats de cette expérience.

Osmium...........	0,365
Oxygène absorbé...	0,117

En adoptant pour la formule de l'acide osmique

$$OsO^4,$$

il résulte de cette analyse que 400 d'oxygène se combinent avec 1247,8 d'osmium pour former l'acide osmique.

L'équivalent de l'osmium trouvé par M. Berzelius est 1244,49; comme ces deux nombres sont peu différents, j'ai adopté dans tous mes calculs l'équivalent de M. Berzelius.

Lorsque j'examinerai les sels d'osmium, je reviendrai sur l'équivalent de ce métal, qui n'est peut-être pas encore définitivement fixé (1).

Je ferai connaître maintenant une nouvelle combinaison d'osmium et d'oxygène, que je nomme *acide osmieux*.

---

(1) Dans plusieurs expériences qui ont été faites depuis l'impression de ce Mémoire, j'ai obtenu pour l'équivalent de l'osmium un nombre moins élevé que celui de M. Berzelius.

ACIDE OSMIEUX.

L'acide osmieux, semblable aux acides azoteux, hyposulfureux, etc., n'est stable que lorsqu'il est combiné aux bases.

Quand on traite un osmite par un acide faible, même par l'acide carbonique, l'acide osmieux qui se trouve isolé se décompose immédiatement, donne un dépôt de bioxyde d'osmium hydraté, et dégage de l'acide osmique.

L'acide osmieux a été analysé en combinaison avec les bases; il est représenté par la formule

$$OsO^3;$$

il forme, avec quelques bases, des sels parfaitement définis.

Les osmites de potasse et de soude sont solubles dans l'eau, les autres sels sont insolubles.

OSMITE DE POTASSE.

Comme l'osmite de potasse est d'une préparation facile, qu'il peut cristalliser, et que ses cristaux se conservent sans altération dans l'air sec, les propriétés de ce sel seront décrites ici avec détail; elles serviront à caractériser les osmites.

Préparation de l'osmite de potasse. — Ce sel prend naissance lorsque l'osmiate de potasse est mis en contact avec un corps avide d'oxygène.

C'est ainsi qu'en versant quelques gouttes d'alcool dans de l'osmiate de potasse, le liquide s'échauffe, prend immédiatement une belle teinte rose, dégage une forte odeur d'aldéhyde et laisse précipiter une poudre cristalline d'osmite de potasse.

On peut aussi préparer de l'osmite de potasse parfaitement cristallisé, en traitant de l'osmiate de potasse par de l'azotite de potasse. Dans ce cas, l'azotite passe à l'état d'azotate. Je reviendrai sur cette réaction en parlant de la cristallisation de l'osmite de potasse.

On obtient encore l'osmite de potasse en dissolvant du deutoxyde d'osmium dans de l'osmiate de potasse.

Ce sel se prépare donc avec facilité par des procédés différents. L'osmite de potasse est d'une couleur rose, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude qui le décompose immédiatement; il ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther. Il exerce sur les réactifs colorés une réaction alcaline.

L'osmite de potasse se conserve indéfiniment dans l'air sec, mais se décompose avec rapidité à l'air humide et dégage de l'acide osmique; sa dissolution dans l'eau froide se trouble rapidement et laisse déposer de l'oxyde d'osmium hydraté. La liqueur retient en dissolution de l'osmiate de potasse.

Cette décomposition est lente à froid et se fait rapidement lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

L'osmite de potasse cristallise en octaèdres; comme ce sel se décompose dans l'eau froide, il faut avoir recours à un procédé particulier pour le faire cristalliser : on le forme lentement en faisant réagir sur de l'osmiate de potasse de l'azotite de potasse; l'osmite qui se produit, étant peu soluble dans une eau qui tient l'azotite en dissolution, se précipite et cristallise souvent en gros octaèdres.

L'action que la chaleur exerce sur l'osmite de potasse a dû être examinée dans des circonstances différentes.

Lorsqu'on chauffe l'osmite de potasse à l'air libre, le sel perd d'abord de l'eau de cristallisation, absorbe ensuite l'oxygène et se transforme en osmiate de potasse; il se dégage toujours de l'acide osmique pendant cette calcination.

L'osmite de potasse, porté à une température rouge dans un courant d'oxygène sec, ne se transforme jamais entièrement en osmiate de potasse; une certaine quantité d'osmite est sans doute préservée d'une oxydation complète par l'osmiate qui s'est formé.

Si l'on calcine de l'osmite de potasse dans un courant

d'azote, on lui fait perdre toute son eau de cristallisation; on le transforme en osmite anhydre qui devient brun et qui conserve son entière solubilité dans l'eau. Le sel ne s'est donc pas décomposé par la chaleur.

L'acide carbonique, en passant sur de l'osmite de potasse chauffé légèrement, le décompose et forme du carbonate de potasse, du bioxyde d'osmium et de l'acide osmique.

L'hydrogène transforme l'osmite de potasse en osmium métallique et en hydrate de potasse. Il ne se produit pas dans cette réduction de combinaison d'hydrogène et d'osmium.

C'est en me fondant sur les réactions qui précèdent que j'ai pu faire l'analyse de l'osmite de potasse, qui présentait des difficultés réelles.

J'ai déterminé l'eau de cristallisation de l'osmite de potasse en le calcinant dans un courant d'azote.

La potasse a été obtenue en chauffant le sel avec l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'acide osmique, et le nitre a été transformé en sulfate neutre de potasse.

En réduisant par l'hydrogène l'osmite de potasse anhydre, j'ai pu déterminer l'oxygène de l'acide osmieux; il est évident que, dans ce cas, la potasse retient 1 équivalent d'eau : cette opération donne l'osmium métallique et permet de le doser.

Je ferai connaître maintenant le détail de mes analyses.

DÉTERMINATION DE L'EAU DE CRISTALLISATION.

Sel.	0,511
Perte....	0,050

D'où 9,7 pour 100.

En représentant le sel par la formule

$$OsO^3, KO, 2HO,$$

et en admettant qu'il perd par la calcination dans l'azote 2HO, la théorie donne 9,5 pour 100.

DÉTERMINATION DE LA POTASSE.

Sel.................	0,980
Sulfate de potasse....	0,451
Potasse.	0,243

D'où 24,7 pour 100.

La théorie donne 24,9 pour 100 de potasse.

DÉTERMINATION DE L'OSMIUM.

Sel.......	0,521
Métal.....	0,272

D'où 52,2 pour 100.

La théorie donne 52,7 d'osmium.

DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE.

Sel anhydre..	0,440
Perte	0,041

D'où 9,3 pour 100.

La théorie donne 8,7.

Pour confirmer les analyses précédentes, j'ai soumis à l'influence de l'hydrogène de l'osmite de potasse cristallisé. Ce sel, représenté par la formule

$$OsO^2, KO, 2HO,$$

devait se transformer, dans cette circonstance, en

$$Os + KO,HO,$$

et, par conséquent, éprouver une perte de 17,4 pour 100.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Sel....	0,510
Perte...	0,088

D'où 17,2 pour 100.

On voit donc, d'après ces analyses, que l'osmite de potasse a pour formule

$$OsO^2, KO, 2HO.$$

Action des acides sur l'osmite de potasse. — Tous les acides décomposent l'osmite de potasse.

L'acide sulfurique étendu transforme l'osmite de potasse en sulfate de potasse, en acide osmique et en oxyde d'os-

mium hydraté. Lorsque l'acide sulfurique est concentré, il dissout l'oxyde d'osmium.

J'ai analysé l'oxyde qui se produit dans cette circonstance, en le réduisant par l'hydrogène.

Cet oxyde, avant d'être décomposé par l'hydrogène, avait été desséché pendant plusieurs heures dans un courant d'azote à une température de 200 degrés, jusqu'à ce qu'il ne changeât plus de poids.

Je citerai les résultats de cette analyse :

Oxyde....	0,620
Perte.....	0,126

D'où 20,3 pour 100.

En représentant cet oxyde par la formule

$$Os\,O^2, HO,$$

la théorie donne 20,0 pour 100 de perte dans sa réduction par l'hydrogène.

Il résulte donc de cette analyse que l'oxyde qui se produit dans la réaction des acides sur l'osmite de potasse est le bioxyde noir d'osmium.

Ce corps présente, du reste, tous les caractères que M. Berzelius donne au bioxyde d'osmium : il se dissout dans les acides, et forme des dissolutions brunes qui sont précipitées en rouge par le sel ammoniac. Il est réduit à froid par le gaz hydrogène; la réduction est toujours accompagnée de dégagement de lumière.

L'acide chlorhydrique décompose l'osmite de potasse, donne naissance à du chlorure de potassium, à du bichlorure d'osmium correspondant au deutoxyde, et à de l'acide osmique.

L'acide azotique, en oxydant l'osmite de potasse, transforme rapidement l'acide osmieux en acide osmique.

L'acide sulfureux agit d'une manière toute spéciale sur l'osmite de potasse. Il dégage d'abord de l'acide osmique, et forme de l'oxyde bleu décrit par M. Berzelius; ce corps

paraît être le produit final de la réaction de l'acide sulfureux sur tous les composés de l'osmium.

Lorsqu'on verse de l'acide sulfureux dans de l'osmite de potasse que l'on a préalablement rendu alcalin, on obtient un sel double peu soluble dans l'eau froide, dont j'indique ici seulement la production; ce nouveau sel appartient aux combinaisons de l'oxyde d'osmium avec les acides, et sera décrit dans un autre Mémoire.

L'acide sulfhydrique décompose complétement l'osmite de potasse, forme du polysulfure de potassium, et un dépôt de sulfure d'osmium hydraté qui correspond au bioxyde : il ne se produit pas, dans ce cas, de sulfure d'osmium représenté par la formule

$$Os\,S^2.$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DES SELS AMMONIACAUX SUR L'OSMITE DE POTASSE.

L'ammoniaque décompose à froid l'osmite de potasse sans dégager de gaz. Lorsqu'on verse, en effet, dans une dissolution d'osmite de potasse quelques gouttes d'ammoniaque, la liqueur perd sa couleur rose, devient d'un jaune brun et ne présente plus les caractères des osmites; mais lorsqu'on la met en contact avec un excès de potasse, l'ammoniaque est chassée et l'osmite de potasse se forme de nouveau. Cette réaction semble indiquer que l'osmite de potasse est transformé, sous l'influence de l'ammoniaque, en un composé que l'on pourrait appeler l'osmiamide et qui serait représenté par la formule

$$Os\,O^2,\ Az\,H^2\,;$$

ce corps peut régénérer de l'osmite de potasse sous l'influence de la potasse hydratée.

Il m'a été impossible d'isoler l'osmiamide, qui paraît être fort peu stable; mais je l'ai obtenue en combinaison avec le sel ammoniac.

Lorsqu'on verse, en effet, du sel ammoniac dans une dissolution d'osmite de potasse, on obtient un précipité

jaune cristallin insoluble dans le sel ammoniac, qui a pour formule

$$HCl, AzH^3 + OsO^2, AzH^3.$$

Cette composition résulte des analyses suivantes :

Détermination de l'osmium.

Première analyse.

Sel..... 0,315
Métal... 0,169
D'où 53,6 pour 100.

Deuxième analyse.

Sel..... 0,695
Métal... 0,371
D'où 53,3 pour 100.

Troisième analyse.

Sel..... 0,384
Métal... 0,206
D'où 53,6 pour 100.

Quatrième analyse.

Sel..... 0,352
Métal... 0,187
D'où 53,1 pour 100.

La théorie donne 53,7 pour 100 d'osmium.

Détermination du chlore.

Sel.............. 0,352
Chlorure d'argent. 0,272
Chlore......... 0,066
D'où 18,7 pour 100 de chlore.

La théorie donne 19,1 pour 100 de chlore.

Détermination de l'hydrogène.

Sel.......... 0,550
Eau......... 0,135
Hydrogène ... 0,015
D'où 2,7 pour 100.

La théorie donne 3,2.

Détermination de l'azote.

Sel....... 0,521
Azote..... 0,079
D'où 15,1 pour 100.

La théorie donne 15,2.

Il est, du reste, facile de se rendre compte de la production de ce composé par la formule suivante :

$$OsO^3, KO + 2(HCl, AzH^3) = (OsO^2, AzH^2)HCl, AzH^3 + 2HO + ClK.$$

Je me suis assuré que dans la réaction du sel ammoniac sur l'osmite de potasse, il ne se forme que le chlorure de potassium et le précipité jaune dont je viens de donner la composition ; je considère ce dernier corps comme une combinaison d'osmiamide et de sel ammoniac.

Ce corps est jaune, soluble dans l'eau, entièrement insoluble dans l'alcool et dans l'eau chargée de sels ammoniacaux : il se décompose rapidement dans l'eau bouillante, en donnant naissance à un dépôt d'oxyde d'osmium et à des vapeurs d'acide osmique.

Lorsqu'on le met en contact avec de la potasse, il dégage de l'ammoniaque et produit de l'osmite de potasse.

Il est décomposé par la chaleur et laisse un résidu d'osmium parfaitement pur ; ce composé permet de préparer l'osmium avec la plus grande facilité, et peut même servir à déterminer, avec une certaine exactitude, la proportion d'osmium contenue dans une dissolution d'osmiate de potasse.

On traite, en effet, l'osmiate de potasse par l'alcool qui précipite immédiatement l'osmite de potasse ; on le lave avec de l'alcool faible qui ne le dissout pas : on dissout ce sel dans l'eau froide, et on précipite la dissolution par le sel ammoniac.

Ce sel double lavé, avec de l'eau chargée de sel ammoniac et chauffé dans un courant d'hydrogène, donne l'osmium parfaitement pur, qui présente l'éclat métallique, et qui, en brûlant dans l'oxygène, ne laisse que des traces impondérables de résidu.

J'ai enfin examiné l'action des matières organiques sur l'osmite de potasse ; ce sel est réduit dans cette circonstance et donne de l'osmium métallique.

Le chlore transforme l'osmite de potasse en osmiate.

OSMITE DE SOUDE.

Ce sel présente une grande analogie avec l'osmite de potasse; il se prépare de la même manière, et ne paraît pas cristalliser aussi facilement.

Il est soluble dans l'eau, sa dissolution est rose; il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Tous les corps qui décomposent l'osmite de potasse exercent une action semblable sur l'osmite de soude.

L'osmite d'ammoniaque n'existe pas; lorsqu'on met un osmite en contact avec l'ammoniaque, le sel est immédiatement réduit.

Les osmites de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb, etc., sont insolubles et peuvent être préparés par double décomposition.

L'acide osmieux ne paraît pas avoir une grande affinité pour ces dernières bases, car les osmites insolubles se décomposent rapidement et donnent naissance à de l'acide osmique et à du bioxyde d'osmium.

Telles sont les principales propriétés de la nouvelle classe de sels que forme l'acide osmieux.

Les faits qui sont consignés dans ce Mémoire sont extraits d'un travail général que je prépare en ce moment sur l'osmium; je n'ai voulu traiter ici que les points qui se rapportent à l'histoire des acides métalliques.

Je dirai en terminant que M. Cloëz a bien voulu m'aider dans cette partie de mes recherches sur l'osmium, avec un dévouement qui me fait un devoir de lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

Résumé.

Qu'il me soit permis maintenant de résumer les faits principaux qui sont consignés dans mes recherches sur les acides métalliques.

1°. J'ai essayé de déterminer la capacité de saturation de l'acide aluminique en préparant un aluminate de po-

tasse cristallisé qui doit être considéré comme un sel neutre. L'analyse de cè sel démontre que dans les aluminates neutres, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 3 est à 1.

2°. Tous les chimistes pensaient que le fer ne pouvait se combiner avec l'oxygène qu'en deux proportions pour former deux bases. Guidé par l'analogie qui rapproche le fer du manganèse, j'ai été assez heureux pour découvrir une nouvelle combinaison de fer et d'oxygène qui avait été cherchée pendant longtemps. Cette nouvelle combinaison constitue un véritable acide métallique qui a pour formule

$$FeO^3;$$

cet acide correspond aux acides manganique et chromique, je l'ai nommé *acide ferrique* (1).

3°. J'ai prouvé que le chlore, en agissant sur le chromate de potasse, peut produire, sous l'influence d'une température élevée, de beaux cristaux d'oxyde de chrome. Ce procédé, qui est d'une exécution facile, sera toujours employé dans la préparation de l'oxyde de chrome cristallisé.

4°. Le protochlorure de chrome peut absorber du chlore lorsqu'on le porte à une température rouge, et former un perchlorure qui se décompose par l'eau.

5°. Le protoxyde d'étain et presque tous les oxydes métalliques peuvent perdre leur eau d'hydratation sous l'influence des dissolutions alcalines et salines.

6°. Le protoxyde d'étain peut être obtenu sous différents états; il peut être brun, noir ou rouge.

---

(1) On a essayé dans ces derniers temps de me contester la découverte de l'acide ferrique, en exhumant quelques lignes d'un ancien ouvrage de chimie dans lequel il est dit que le fer calciné avec le nitre peut produire une coloration rouge. Je n'essayerai pas de faire ressortir ici tout ce que cette réclamation a d'injuste; je me contenterai seulement de dire qu'une coloration rougeâtre ne m'a jamais paru suffisante pour caractériser une nouvelle combinaison d'un métal avec l'oxygène, et que c'est sans doute pour cette raison que le fait précédent n'a été consigné dans aucun traité de chimie récent.

7°. Une dissolution de potasse peut, selon sa concentration, déshydrater le protoxyde d'étain ou le décomposer en étain et en acide stannique.

8°. Le second degré de combinaison d'étain avec l'oxygène fonctionne toujours comme un acide : il peut, comme l'acide phosphorique, se combiner avec des proportions de base différentes et former des sels distincts.

Les acides qui entrent dans ces sels ont reçu des noms qui rappellent les diverses modifications de l'acide phosphorique. J'ai conservé à l'un de ces acides le nom d'*acide stannique*, l'autre a été nommé *acide métastannique*. J'ai prouvé que les deux modifications de l'acide stannique constituent véritablement deux acides distincts qui prennent des quantités de bases différentes pour former des sels neutres.

9°. L'acide métastannique se combine avec le protoxyde d'étain pour produire un sel jaune que j'ai nommé métastannate de protoxyde d'étain.

10°. Le bismuth peut former un acide bismuthique, facile à isoler, et qui a pour formule

$$Bi^2O^4;$$

cette formule confirme le poids atomique du bismuth déterminé par la chaleur spécifique de ce métal et celle de ses combinaisons.

11°. Le second degré de combinaison du plomb avec l'oxygène, qui a pour formule

$$PbO^2,$$

n'est pas, comme on le pensait jusqu'à présent, un oxyde indifférent; c'est un véritable acide métallique qui peut se combiner avec toutes les bases. Le plombate de potasse est remarquable par ses belles formes cristallines.

12°. J'ai pu préparer du minium hydraté par double décomposition, en traitant du plombate de potasse par une dissolution de protoxyde de plomb dans un alcali.

13°. L'acide antimonieux se comporte, sous l'influence des bases, comme un antimoniate de protoxyde d'antimoine.

14°. L'acide antimonique peut se combiner avec la potasse en différentes proportions qui sont représentées par les formules suivantes :

$$2SbO^5, KO - SbO^5, KO - SbO^5, 2KO - SbO^5, KO, HO$$

Ce dernier antimoniate forme immédiatement dans les sels de soude un précipité fort peu soluble qui a pour composition SbO^5, NaO, HO, lorsqu'il a été desséché à une température de 180 degrés. Ce sel doit être considéré comme le meilleur réactif des sels de soude.

15°. Le cuivre forme, en s'unissant à l'oxygène, un acide métallique très-peu stable qui est plus oxygéné que le deutoxyde.

16°. J'ai donné un procédé qui permet d'attaquer facilement l'osmiure d'iridium, et de préparer l'osmium et l'iridium parfaitement purs.

17°. On ne connaissait qu'un seul acide métallique, formé par la combinaison de l'osmium avec l'oxygène; j'ai prouvé que ce métal peut donner naissance à un nouvel acide moins oxygéné que l'acide osmique, que j'ai nommé *acide osmieux* et qui a pour formule

$$Os\,O^3.$$

Les osmites sont stables, se produisent avec facilité et peuvent servir à préparer toutes les combinaisons d'osmium.

Tels sont les premiers résultats de mes travaux sur les acides métalliques.

Je suis loin de regarder ce sujet comme épuisé; je crois, au contraire, que l'histoire des acides métalliques est une mine féconde qu'on pourra longtemps exploiter.

Si, en publiant une série de Mémoires sur les acides métalliques, j'ai été assez heureux pour appeler l'attention des chimistes sur une question que je crois fort importante; je ne regretterai pas, je l'avoue, le temps que j'ai consacré à ces recherches.

RECHERCHES SUR LE CHROME;

PAR M. EUG. PELIGOT.

(Mémoire lu à l'Académie des Sciences, le 14 octobre 1844.)

Lorsqu'à la fin du siècle dernier, un illustre membre de cette Académie signalait dans le plomb rouge de Sibérie l'existence d'un nouveau métal, nul ne pouvait prévoir, assurément, combien la découverte de Vauquelin contribuerait rapidement aux progrès de la science et de l'industrie. L'étude féconde et instructive du chrome fournissait, cependant, quelques années après que ce métal a été découvert, des notions précieuses sur la constitution atomique des corps. plus tard, elle offrait à M. Mitscherlich les plus remarquables exemples des lois de l'isomorphisme. L'industrie s'est emparée rapidement des composés colorés que le chrome fournit en si grand nombre, et la quantité de bichromate de potasse qu'on fabrique aujourd'hui en France et en Angleterre, pour les besoins de la fabrication des toiles peintes et des arts céramiques, s'élève déjà annuellement à plus de un million de-kilogrammes.

L'histoire du chrome, malgré l'attrait qu'elle présente par la beauté des composés que fournit ce métal, laisse encore de nombreuses lacunes à combler; elle offre plusieurs particularités sur lesquelles la science n'a pas dit son dernier mot. Le gisement de son principal minerai, le fer chromé, l'isomorphisme de son sesquioxyde avec le peroxyde de fer, semblent établir une certaine analogie entre ces deux métaux, tandis que l'absence, dans la série du chrome, d'un oxyde correspondant au protoxyde de fer et la stabilité du sesquioxyde de chrome, ainsi que celle des composés qui y correspondent, rendent cette analogie douteuse et contestable.

Le but de ce Mémoire est de faire connaître quelques nouvelles combinaisons du chrome qui jettent une vive lumière sur l'ensemble des propriétés de ce métal, et qui lui éta-

blissent une étroite parenté avec le fer et le manganèse. Délaissée, depuis quelques années, par la plupart des chimistes qui concentraient tous leurs efforts sur les travaux qui ont si rapidement établi la chimie organique sur des bases solides, l'étude comparative des métaux a besoin d'être reprise; si elle ne promet pas aux investigateurs des résultats aussi brillants, aussi imprévus que ceux qu'a fournis le défrichement de la chimie organique, elle leur fait espérer une moisson de faits dont la connaissance importe beaucoup à la classification naturelle des corps et à la révision, devenue nécessaire, des lois qui régissent leurs combinaisons.

Ces considérations m'avaient déterminé, il y a quelques années, à soumettre les composés de l'urane à une étude attentive qui m'a conduit à modifier beaucoup l'état de la science sur la nature et les propriétés de ce corps; elles m'ont porté à entreprendre, dès la même époque, une série de recherches sur le chrome; ces recherches, interrompues plusieurs fois par des circonstances indépendantes de ma volonté, offrent déjà plusieurs résultats très-nets dont je viens entretenir l'Académie.

On sait que lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon, ce mélange étant chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, il se sublime un chlorure en belles écailles de couleur violette qui correspond, par sa composition, à l'oxyde qui sert à le produire; celle-ci est représentée, par conséquent, par la formule

$$Cl^6 Cr^2.$$

Outre ce chlorure, il se produit le plus souvent, dans l'opération qui lui donne naissance, un autre corps chloré qui paraît avoir échappé à l'attention des chimistes et dont la production précède celle du chlorure violet: tantôt ce corps se présente sous la forme de cristaux très-fins, blancs et soyeux, tantôt il se trouve en masses fondues, incolores, à texture fibreuse. Au contact de l'air il s'altère rapidement et il se change, en peu d'instants, en une liqueur verte.

La composition de ce nouveau chlorure est assez difficile à déterminer parce qu'il se trouve presque toujours mélangé de charbon, d'oxyde de chrome et souvent aussi de sesquichlorure violet. Néanmoins les analyses que j'en ai faites, en tenant compte de ces matières étrangères, ne peuvent laisser aucun doute sur sa nature; elles prouvent qu'il est formé d'équivalents égaux de chlore et de chrome, et qu'il correspond, par conséquent, à un nouveau degré d'oxydation qui manquait parmi les composés de ce métal.

L'action de l'hydrogène sur le chlorure violet offre un moyen facile d'obtenir ce même chlorure en grande quantité et dans un parfait état de pureté. Elle se manifeste à une température peu élevée, car la préparation de ce corps se fait sans difficulté dans un tube de verre qui n'est pas même déformé par la chaleur nécessaire à la transformation du sesquichlorure en protochlorure. Tant que l'opération n'est pas terminée, il y a dégagement d'acide chlorhydrique. Il reste, quand le dégagement a cessé, un produit blanc, feutré, qui conserve la forme primitive des masses de chlorure violet employé à sa préparation. Ce produit se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et fournit une dissolution bleue qui verdit très-promptement quand elle est exposée au contact de l'air, car elle absorbe l'oxygène avec une excessive avidité. Cette circonstance rend assez délicate l'étude des réactions qui résultent de son contact avec les autres corps.

L'analyse de ce chlorure a fourni les nombres suivants :

I.	Matière	0,934
	Chlorure d'argent	2,213
	Oxyde vert de chrome	0,562
II.	Matière	2,054
	Chlorure d'argent	4,714
	Oxyde vert de chrome	1,281
III.	Matière	2,027
	Chlorure d'argent	2,690
	Oxyde vert de chrome	1,246

elle m'a conduit a la formule suivante :

			Expérience.		
		Calcul.	I.	II.	III.
Cl.....	442,6	57,4	58,4	56,7	57,0
Cr.....	328,0	42,6	39,4	42,7	42,0
	770,6	100,0	97,8	99,4	99,0

Cette formule a été calculée avec le nombre par lequel je propose, ainsi qu'on le verra plus loin, de remplacer l'équivalent actuel du chrome, 351,8, qui serait trop fort, d'après mes expériences.

La préparation du protochlorure de chrome à l'état de pureté, exige qu'on soumette le chlorure violet à l'action de l'hydrogène sec et entièrement dépouillé d'oxygène; j'arrive à ce résultat en faisant passer l'hydrogène à travers un tube contenant du cuivre métallique déjà chauffé au rouge, le gaz étant préalablement lavé dans une dissolution de protochlorure d'étain dans la potasse, puis desséché à l'aide de l'acide sulfurique concentré. L'hydrogène se trouve ainsi dépouillé de la petite quantité d'oxygène qu'il peut entraîner; il est desséché une dernière fois avant d'arriver sur le chlorure violet, au moyen de tubes contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique.

En négligeant ces précautions, on risque d'obtenir un produit qui n'est pas soluble dans l'eau sans résidu, et qui n'offre pas les caractères d'un composé défini; cette circonstance explique comment M. Moberg, qui a signalé, en 1843, l'action de l'hydrogène sur le sesquichlorure de chrome, n'est pas arrivé à reconnaître la véritable nature du protochlorure qui en résulte; le produit qu'il a obtenu lui a constamment fourni un résidu insoluble dans l'eau, s'élevant à environ 7 pour 100 du poids de la matière; sans se prononcer sur la composition du produit soluble, il semble porté à y admettre l'existence de l'oxygène.

J'ajouterai que, tout en empruntant à M. Moberg son procédé, d'ailleurs modifié, pour obtenir facilement le protochlorure de chrome, j'étais arrivé avant lui, au commencement de 1842, à établir l'existence et la nature de ce der-

nier corps, que je préparais par le sesquioxyde de chrome, le charbon et le chlore; je puis appuyer cette assertion du témoignage de plusieurs chimistes auxquels j'ai communiqué, dès cette époque, les résultats de mes analyses.

Le chlorure ClCr correspond au protoxyde de chrome CrO, qui manquait jusqu'à ce jour dans la série des composés de ce métal.

J'ai dit que la dissolution bleue de protochlorure de chrome absorbe très-rapidement l'oxygène atmosphérique et devient verte; j'ai cherché à déterminer la quantité d'oxygène qui intervient dans cette action et la nature du composé qui en résulte. En introduisant dans une cloche graduée, remplie d'oxygène, un poids donné de protochlorure, puis une certaine quantité d'eau pour le dissoudre, j'ai trouvé que 1 équivalent de protochlorure ClCr ou 7,70 de ce corps absorbe 0,5 d'oxygène. Ce résultat a été fourni par trois expériences qui s'accordent très-bien entre elles. La formule du composé qui résulte de cette action est

$$Cr^2 Cl^2 O.$$

On peut le considérer, par conséquent, comme étant au sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, ce que l'acide chlorochromique $CrClO^2$ est à l'acide chromique CrO^3.

Parmi les propriétés remarquables et inattendues que présente le protochlorure de chrome, il en est une sur laquelle je ne crains pas d'appeler toute l'attention de l'Académie, et que j'ai peut-être le droit de lui signaler comme un fait sans précédents dans les annales de la science. Je veux parler de l'action qui résulte du contact de la dissolution de protochlorure de chrome avec le sesquichlorure du même métal.

Ce dernier chlorure, qui est celui que les chimistes connaissent depuis longtemps, et qui se sublime, ainsi que je l'ai dit, en belles écailles violettes par l'action du chlore en excès sur un mélange d'oxyde vert de chrome et de charbon, est insoluble dans l'eau; quelques auteurs, à la vérité, lui attribuent une solubilité plus ou moins grande, plus ou

moins rapide, et ils admettent qu'en contact avec l'eau, il fournit une liqueur verte; mais il est facile de se convaincre que ces assertions sont erronées, et que la cause de cette erreur se trouve dans l'ignorance même du phénomène dont j'ai à entretenir l'Académie. Il est constant que le sesquichlorure de chrome sublimé *est entièrement insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante*; il ne se dissout pas davantage dans l'eau chargée d'un acide quelconque; il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré et bouillant; enfin l'eau régale elle-même est sans action sur lui.

Eh bien, ce corps, l'un des plus stables qu'on connaisse, l'un de ceux qui résistent le mieux à l'action des agents chimiques les plus énergiques, se dissout avec une merveilleuse facilité quand on le met en contact avec de l'eau contenant en dissolution du protochlorure de chrome. Le résultat de cette action est une liqueur verte, qui se produit avec grand dégagement de chaleur, et qui offre les caractères chimiques du sesquichlorure de chrome hydraté qu'on obtient par la voie humide, en traitant, par exemple, l'acide chromique par l'acide chlorhydrique, ou le chromate de plomb par le même acide et l'alcool. On comprend maintenant comment le protochlorure de chrome, qui se trouve habituellement mélangé avec le sesquichlorure, lors de la préparation de ce corps, a pu faire supposer pour ce dernier une solubilité qu'il ne possède pas quand il est pur.

Le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, la rapidité avec laquelle elle se produit, semblaient indiquer la production d'une combinaison particulière des deux chlorures ainsi mis en présence sous l'influence de l'eau. Aussi ai-je tenté de les mettre en contact dans le rapport des poids indiqués par leurs équivalents, jusqu'à ce que l'action dissolvante et la chaleur qui l'accompagne cessassent de se manifester. Mais je me suis bien vite aperçu qu'une très-petite quantité de chlorure blanc dissout un poids très-considérable de chlorure violet, que cette action n'a point, pour

Ces résultats conduisent à la formule

		Calcul.	Expérience.
Cr^2.....	656,0	24,6	25,7
Cl^3.....	1327,9	49,9	49,7
6HO....	675,0	25,5	24,6
	2658,9	100,0	100,0

La différence qui existe dans les quantités d'eau de ces deux chlorures peut tenir à ce que le deuxième a été desséché dans le vide pendant un temps beaucoup plus long que le premier.

La dissolution bleue de protochlorure de chrome, employée à l'abri du contact de l'air, offre les caractères suivants :

Elle fournit, avec la potasse, un précipité brun qui est accompagné d'un dégagement d'hydrogène ; je reviendrai plus loin sur cette réaction.

Avec l'ammoniaque, le précipité est blanc-verdâtre, et ressemble beaucoup au sesquioxyde de chrome hydraté lui-même ; il est néanmoins un peu plus clair ; il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Un mélange d'ammoniaque et de sel ammoniac donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Le monosulfure de potassium fournit un précipité noir, contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure ; on sait que ce réactif donne, avec les sels de sesquioxyde de chrome, un précipité formé par ce sesquioxyde lui-même.

Le prussiate jaune de potasse précipite en jaune verdâtre la dissolution de protochlorure de chrome.

Cette dissolution est assurément l'un des corps réductifs les plus puissants qu'on connaisse.

Elle fournit, avec le chromate neutre de potasse, un précipité brun formé probablement de deutoxyde de chrome ; employée en excès, le précipité disparaît, et la liqueur, devenue verte, n'offre plus que les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

Elle verdit immédiatement sous l'influence du chlore.

humide, ni aucun chlorure autre que le protochlorure de chrome, n'opère la dissolution du chlorure violet.

Ainsi, en résumant les faits que je viens de mentionner, on voit :

Que le chlorure de chrome violet est entièrement insoluble dans l'eau pure ;

Qu'il se dissout dans l'eau tenant en dissolution une quantité infiniment petite de protochlorure de chrome ;

Que la dissolution est constamment accompagnée d'un dégagement de chaleur ;

Qu'elle n'a lieu que sous l'influence de ce protochlorure ;

Que la liqueur verte, qui résulte de la dissolution, offre tous les caractères des sels verts de sesquioxyde de chrome.

Elle fournit, ainsi que je le montrerai plus loin, par une évaporation ménagée, une combinaison cristallisée de sesquichlorure de chrome hydraté. Le résultat de cette action est, par conséquent, la formation de cet hydrate.

On chercherait vainement, je pense, parmi tous les phénomènes que nous présente la chimie minérale, un fait qu'on puisse rapprocher de celui que je viens de signaler à l'Académie. Il s'agit là évidemment, non pas d'un simple phénomène chimique, mais d'un de ces phénomènes de contact que détermine, en dehors des lois de l'affinité, la présence de certains corps, phénomènes plus ou moins analogues à ceux que présente l'histoire si instructive de l'eau oxygénée ; avec cette différence, toutefois, que le résultat de l'action de ce dernier corps est presque toujours une décomposition, tandis qu'il s'agit ici d'un changement moléculaire, qui détermine ou qui accompagne la combinaison de l'eau avec le sesquichlorure de chrome.

Mais si la chimie minérale n'offrait pas encore d'exemple d'une action de cette nature, la chimie organique nous en fournit plusieurs qu'on peut, ce me semble, en rapprocher. Ainsi, l'action dissolvante, si remarquable, de la diastase sur l'amidon ; la transformation du sucre ordinaire en glucose, sous l'influence d'un ferment ; la métamorphose de

l'amidon en dextrine, puis en glucose par le contact de l'acide sulfurique dilué, paraissent être des modifications moléculaires du même ordre que celle qui vient de nous occuper, quoiqu'il y ait, sans doute, quelque témérité à comparer entre eux des phénomènes qui se passent chez des corps de nature si différente, on est conduit à supposer que le protochlorure de chrome joue, à l'égard du sesquichlorure, le rôle d'une sorte de ferment.

Le dégagement de chaleur qui accompagne constamment la dissolution du sesquichlorure de chrome peut dépendre tant de la modification moléculaire qu'il éprouve, que de la combinaison qu'il contracte avec les éléments de l'eau. On sait que les sels de sesquioxyde de chrome et les composés qui correspondent à cet oxyde, présentent deux modifications isomériques qu'on distingue par deux couleurs différentes; l'une existe dans les composés de couleur verte, l'autre dans ceux qui sont violets ou de la couleur des fleurs de pêcher. Le sesquichlorure de chrome violet appartient sans doute à cette dernière modification, et c'est son passage à la modification verte que signale le dégagement de chaleur qui accompagne sa dissolution. On sait que l'oxyde de chrome offre un remarquable phénomène d'incandescence quand on le soumet à la température nécessaire pour lui enlever toute son eau d'hydratation; on sait que ses caractères chimiques sont profondément modifiés à la suite de ce phénomène. On connaît enfin la belle expérience de M. Regnault qui a vu que la transformation du soufre mou en soufre ordinaire est accompagnée d'une élévation rapide de température que cet habile chimiste attribue tant à la portion de chaleur de fusion que le soufre mou dégage en se solidifiant, qu'au changement de capacité calorifique du soufre dans cet état, laquelle est plus grande que celle du soufre dans son état ordinaire. Il est probable que le changement de capacité calorifique qu'éprouve le sesquioxyde de chrome lorsqu'il subit sa modification moléculaire, contribue aussi à l'élévation de température qui accompagne sa dissolution

ou plutôt sa liquéfaction sous l'influence du protochlorure de chrome.

La liqueur verte qui résulte du contact du sesquichlorure de chrome violet avec une dissolution très-étendue de chlorure blanc, fournit, par une lente évaporation dans le vide sec, des cristaux grenus qui, malgré leur grande solubilité, peuvent être facilement dépouillés de leur eau mère. Leur composition est représentée par la formule

$$Cr^2 Cl^3 + 12 HO.$$

Leur analyse a fourni les résultats numériques qui suivent :

		gr.
I.	Matière employée.......	1,529
	Chlorure d'argent.......	2,454
	Oxyde vert de chrome...	0,478
II.	Matière................	1,928
	Chlorure d'argent.......	3,061
	Sesquioxyde de chrome..	0,577

Ces nombres conduisent à la formule :

		Calcul.	Expérience. I.	Expérience. II.
Cr^2.......	656,0	19,7	21,6	21,0
Cl^3.......	1327,9	39,8	39,6	39,1
12HO.....	1350,0	40,5	38,8	39,9
	3333,9	100,0	100,0	"

Le même sesquichlorure hydraté, combiné avec une quantité d'eau moitié moindre, s'obtient en évaporant dans le vide la liqueur verte qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chromate de plomb. Après une dessiccation prolongée, il reste une masse amorphe très-déliquescente, et qui s'échauffe quand on la met en contact avec l'eau.

3gr,174 de ce chlorure ont été dissous dans un certain volume d'eau ; la moitié de cette dissolution a fourni 2gr,792 de chlorure d'argent.

L'autre moitié a donné 0gr,582 de sesquioxyde de chrome.

Ces résultats conduisent à la formule

		Calcul.	Expérience.
Cr^2.....	656,0	24,6	25,7
Cl^2.....	1327,9	49,9	49,7
6HO....	675,0	25,5	24,6
	2658,9	100,0	100,0

La différence qui existe dans les quantités d'eau de ces deux chlorures peut tenir à ce que le deuxième a été desséché dans le vide pendant un temps beaucoup plus long que le premier.

La dissolution bleue de protochlorure de chrome, employée à l'abri du contact de l'air, offre les caractères suivants :

Elle fournit, avec la potasse, un précipité brun qui est accompagné d'un dégagement d'hydrogène; je reviendrai plus loin sur cette réaction.

Avec l'ammoniaque, le précipité est blanc-verdâtre, et ressemble beaucoup au sesquioxyde de chrome hydraté lui-même; il est néanmoins un peu plus clair; il n'y a pas d'hydrogène dégagé. Un mélange d'ammoniaque et de sel ammoniac donne une liqueur bleue qui rougit en s'oxydant à l'air.

Le monosulfure de potassium fournit un précipité noir, contenant du soufre, insoluble dans un excès de sulfure; on sait que ce réactif donne, avec les sels de sesquioxyde de chrome, un précipité formé par ce sesquioxyde lui-même.

Le prussiate jaune de potasse précipite en jaune verdâtre la dissolution de protochlorure de chrome.

Cette dissolution est assurément l'un des corps réductifs les plus puissants qu'on connaisse.

Elle fournit, avec le chromate neutre de potasse, un précipité brun formé probablement de deutoxyde de chrome; employée en excès, le précipité disparaît, et la liqueur, devenue verte, n'offre plus que les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

Elle verdit immédiatement sous l'influence du chlore.

Elle fait naître un précipité de calomel dans une dissolution de sublimé corrosif.

Elle donne un précipité blanc de protochlorure de cuivre quand on la met en contact avec un sel cuivrique; un excès de protochlorure de chrome détermine la production d'un précipité rouge *de protoxyde de cuivre.*

Elle transforme immédiatement l'acide tungstique en oxyde bleu de tungstène.

Elle réduit le chlorure d'or; la précipitation de ce métal est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Action de la potasse sur le protochlorure de chrome.— Lorsqu'on met la dissolution bleue de protochlorure de chrome en contact avec de la potasse caustique, on voit apparaître un précipité brun foncé qui prend, au bout d'un certain laps de temps, une teinte rougeâtre semblable à celle de l'hydrate de peroxyde de fer; le précipité qui se forme d'abord consiste sans doute en protoxyde de chrome hydraté, correspondant au protochlorure; mais cet oxyde, plus encore que ce dernier corps, est doué d'une singulière instabilité, car, à peine produit, il opère, à la température ordinaire, la décomposition de l'eau et il se transforme en un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde, qui correspond, par sa composition, à l'oxyde de fer magnétique.

La formation de ce nouvel oxyde de chrome, auquel je donnerai, à défaut d'un nom plus conforme aux règles de la nomenclature, la dénomination de *deutoxyde* ou d'*oxyde magnétique*, est, par conséquent, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Si l'on introduit, en effet, dans une cloche remplie de mercure, une dissolution de protochlorure de chrome, puis une dissolution de potasse, en même temps que l'oxyde brun se produit, l'hydrogène de l'eau décomposée se réunit au sommet de la cloche.

Mais l'action décomposante de l'eau n'est complète que sous l'influence de la température nécessaire à son ébullition.

L'oxyde qui reste, après des lavages suffisants au moyen de l'eau bouillante, présente, après sa dessiccation dans le vide, la couleur du tabac d'Espagne; il est peu attaquable par les acides. Chauffé, il perd d'abord de l'eau; à une température plus élevée, il entre subitement en incandescence et il se transforme en sesquioxyde vert de chrome.

Cette incandescence, qui se manifeste dans un milieu qui ne contient pas d'oxygène, est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène; ce dernier gaz résulte de la décomposition de la portion de l'eau de l'hydrate magnétique qui est nécessaire à la transformation du protoxyde qu'on peut y admettre en sesquioxyde; car ce corps, Cr^3O^4, de même que l'oxyde magnétique de fer, se comporte comme une combinaison des deux oxydes $CrO + Cr^2O^3$.

La composition de l'oxyde magnétique de chrome a été déterminée :

1°. En dosant la quantité de sesquioxyde que laisse un poids donné de deutoxyde après sa calcination.

2°. En pesant l'eau qu'abandonne un poids connu du même oxyde lorsqu'on le chauffe au milieu d'un courant d'acide carbonique sec; on pèse également le résidu, et on mesure le volume de l'hydrogène qui provient de l'eau décomposée par suite de l'oxydation du protoxyde. Cette méthode analytique donne, dans une seule opération, tous les éléments du calcul. L'hydrogène fait connaître, d'une part, le poids d'oxygène nécessaire pour faire passer l'oxyde analysé à l'état de sesquioxyde; d'autre part, la quantité d'eau qui lui correspond, et qui, ajoutée à celle que l'on a recueillie dans le tube, donne toute celle qui constitue l'hydrate, et qui, soustraite du poids de la matière employée, donne le poids de l'oxyde anhydre. La pesée du sesquioxyde formé contrôle les résultats précédents.

3°. En chauffant le deutoxyde dans un tube à analyse organique avec de l'oxyde de cuivre, de manière à recueillir

toute l'eau qu'il contient; on peut ainsi reconstituer celle qui est décomposée.

Voici les données de trois analyses:

		gr.
I.	Oxyde magnétique......	1,233
	Sesquioxyde de chrome..	1,194
	Oxyde magnétique......	1,589
	Eau..................	0,114
II.	Matière...............	1,408
	Sesquioxyde de chrome..	1,351
III.	Matière................	2,481
	Sesquioxyde de chrome .	2,402
	Eau..................	0,069

Cette dernière quantité de matière a fourni

144 centimètres cubes d'hydrogène à 17°,5 et sous la pression de $0^m,750$.

Ces résultats conduisent aux nombres qui suivent :

	I.	II.	III.	Théorie.
Sesquioxyde........................	96,8	95,9	96,7	95,8
Eau................................	7,0	"	7,0	7,5
Oxygène nécessaire pour transformer le protoxyde en sesquioxyde............	"	"	3,8	3,6
Oxyde anhydre......................	"	"	92,9	92,5

L'oxyde ayant été obtenu au moyen de la potasse retient toujours une petite quantité de cet alcali, malgré le lavage prolongé qu'on lui fait subir; il est donc aisé de comprendre pourquoi les chiffres du sesquioxyde obtenu par calcination sont trop forts et ceux de l'eau trop faibles; mais ils ne peuvent pas porter la moindre atteinte à la formule par laquelle je représente cet oxyde, qui est Cr^4O^5HO.

Acétate de protoxyde de chrome. — Ce sel s'obtient en mettant en contact des dissolutions assez étendues de protochlorure de chrome et d'acétate de soude; en employant ces deux corps dans les rapports indiqués par leurs équivalents, on voit naître rapidement, dans la liqueur rouge violacée qui résulte de leur mélange, de petits cristaux rouges, brillants, qui se précipitent rapidement au fond du vase dans lequel ils se forment.

Il est nécessaire que la filtration de la dissolution bleue de protochlorure de chrome, le mélange et l'agitation des liqueurs, la filtration et le lavage de l'acétate de protoxyde de chrome, la dessiccation de ce sel, en un mot toutes les opérations qui le concernent, se fassent à l'abri du contact de l'air dont il absorbe l'oxygène avec une extrême avidité. On remplit ces conditions en recueillant les liqueurs dans des flacons remplis d'avance d'acide carbonique, et en les filtrant, soit sous une cloche dans laquelle afflue sans cesse ce gaz, soit dans des entonnoirs fermés avec une plaque de verre rodée percée d'une ouverture par laquelle arrive le courant d'acide carbonique, et d'une autre ouverture pour la sortie de ce même gaz. Le lavage du sel s'opère avec de l'eau à 50 degrés environ, privée d'air par l'ébullition ou par un courant d'acide carbonique. Sa dessiccation se fait dans le vide sec produit par une bonne machine pneumatique.

Il faut avoir soin de ne retirer l'acétate de protoxyde de chrome du vide que lorsqu'il est parfaitement sec : humide, il absorbe l'oxygène avec tant d'avidité, qu'il s'échauffe considérablement et qu'il subit en peu d'instants une véritable combustion.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. L'eau chaude le dissout mieux; la liqueur rouge qui résulte de sa dissolution prend très-rapidement, au contact de l'air, la teinte violacée qui caractérise les sels organiques de sesquioxyde de chrome.

Lors même qu'il est sec, il ne peut être conservé que dans des flacons remplis d'acide carbonique ou d'azote. L'action de l'air le transforme en une poudre verte très-soluble dans l'eau.

Son analyse a été exécutée un grand nombre de fois, et avec les soins les plus minutieux. Les premiers résultats numériques qu'elle a fournis ayant rendu probable la nécessité de modifier le nombre qui représente l'équivalent du chrome, j'ai cherché à déterminer cet équivalent en faisant

intervenir à la fois la quantité de carbone contenu dans ce sel, et la quantité de sesquioxyde que fournit sa calcination.

Voici les données de mes expériences :

Acétate de protoxyde de chrome desséché dans le vide.

		gr.
I.	Matière	0,982
	Eau	0,396
	Acide carbonique	0,900
	Matière	1,061
	Sesquioxyde de chrome	0,422
	Matière	1,120
	Sesquioxyde de chrome	0,443
II.	Matière	2,098
	Eau	0,820
	Acide carbonique	1,934
	Matière	1,602
	Sesquioxyde de chrome	0,622
III.	Matière	2,748
	Eau	1,392
	Acide carbonique	2,491
	Matière	1,837
	Sesquioxyde de chrome	0,716
IV.	Matière	3,602
	Eau	1,092
	Acide carbonique	0,480
	Matière	1,202
	Sesquioxyde de chrome	3,291
V.	Matière	1,697
	Eau	0,666
	Acide carbonique	1,552
	Matière	3,447
	Sesquioxyde de chrome	1,392
VI.	Matière	2,183
	Sesquioxyde de chrome	0,884
VII.	Matière	2,099
	Eau	0,822
	Acide carbonique	1,940
	Matière	2,267
	Sesquioxyde de chrome	0,913

Les résultats de ces analyses conduisent aux nombres qui suivent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone..................	24,9	25,1	24,7	24,9	24,9	"	25,2
Hydrogène................	4,4	4,3	4,4	4,2	4,3	"	4,3
Sesquioxyde de chrome.....	39,7	38,8	40,2	39,9	40,3	40,4	40,2

Les quantités de carbone et d'eau contenues dans l'acétate de protoxyde de chrome desséché dans le vide, montrent que la composition de ce sel est représentée par la formule suivante, quel que soit le nombre qui exprime l'équivalent du chrome :

$$C^4H^4O^4, CrO.$$

En calculant cette formule avec l'équivalent 351,8 que M. Berzelius assigne à ce métal, on obtient, pour le protoxyde de chrome, un nombre qui s'écarte trop de celui que fourniraient les analyses pour que cet équivalent ne soit pas trop fort, si ces analyses sont exactes; cette formule conduit, en effet, aux nombres suivants :

C^4.........	24,9
H^4........	4,1
O^4.........	33,4
CrO.......	37,6

Ce sel fournirait, par la calcination, 41,8 de sesquioxyde de chrome.

On a vu précédemment que l'analyse du protochlorure de chrome s'écarte également d'une quantité trop forte de la composition théorique de ce corps calculée avec l'équivalent actuel du chrome, pour que cet équivalent n'ait pas eu besoin d'être revu; les analyses de l'acétate de protoxyde de chrome, comportant une grande précision, permettent d'effectuer cette révision.

La moyenne des six analyses d'acétate de chrome, prise pour le carbone et le sesquioxyde, donnerait sans doute l'équivalent de ce métal avec une grande approximation. Mais je crois qu'il est encore préférable de s'en rapporter aux nombres fournis par l'analyse n° VII, qui a été faite sur un produit d'une pureté irréprochable, préparé avec les soins

les plus minutieux, et avec l'expérience acquise dans les préparations et dans les analyses des produits qui l'ont précédée. Je pense, en effet, qu'une analyse, faite dans des conditions dont son auteur peut apprécier facilement la valeur, est ordinairement préférable à la moyenne de plusieurs analyses qu'il a quelque tendance à considérer comme moins exactes.

La proportion suivante donne l'équivalent du sesquioxyde de chrome :

$$300 : x + 150 :: 25,2 : 40,2.$$

Cet équivalent est 478, et celui du chrome 328.

En adoptant ce nombre, l'acétate de protoxyde de chrome desséché dans le vide fournit les résultats numériques qui suivent :

C^4	300	25,4
H^4	50	4,2
O^4	400	33,9
Cr O	428	36,3
	1178	100,0

Ce sel doit laisser, par la calcination, 40,5 de sesquioxyde de chrome.

Comme les diverses analyses que j'ai faites oscillent entre 325 et 335, je suis loin de considérer l'équivalent du chrome comme fixé d'une manière irréprochable. Il est évident, néanmoins, que les nombres contenus entre ces deux limites peuvent satisfaire, dès à présent, à toutes les exigences des analyses.

En proposant d'apporter une grave modification à l'équivalent du chrome, je dois rappeler que la méthode employée par M. Berzelius pour déterminer cet équivalent a consisté à peser le chromate de plomb fourni par un poids donné d'azotate de plomb desséché et par une quantité indéterminée de chromate neutre de potasse; l'illustre chimiste suédois a soustrait du poids du chromate de plomb celui de l'oxyde de plomb et de l'oxygène contenu dans

l'acide chromique, et la différence lui a fourni un nombre duquel il a déduit l'équivalent du chrome (1).

Qu'il me soit permis de faire remarquer que cette méthode semble laisser quelque chose à désirer. Outre l'inconvénient de déduire un faible nombre de l'équivalent très-élevé d'un autre composé, la difficulté très-sérieuse, beaucoup plus sérieuse qu'on ne le suppose généralement, d'obtenir l'azotate de plomb entièrement dépouillé d'eau, rend incertaine la quantité d'oxyde de plomb contenu dans le chromate de cette base; de plus, l'état de neutralité du chromate de potasse est difficile à obtenir et à constater, et l'on sait qu'il existe un chromate de plomb basique.

Sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse. — J'ai obtenu ce sel en mettant du protochlorure de chrome en contact avec une dissolution de sulfate neutre de potasse saturée à froid, et en ajoutant à ce mélange une quantité d'alcool suffisante pour y faire naître un léger précipité; cette liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bien bouché, fournit, au bout d'une ou deux semaines, des cristaux bleus, en prismes très-nets de forme rhomboïdale. La surface de ces cristaux verdit très-promptement quand on les expose au contact de l'air. Leur analyse a donné :

		gr.
I.	Sulfate double.........	1,890
	Sesquioxyde de chrome.	0,355
II.	Sulfate double.........	1,712
	Sulfate de baryte.......	1,890
	Sesquioxyde de chrome.	0,325

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Calcul.	I.	II.
$2SO^3$......	1002	37,1	"	37,0
CrO.......	428	15,9	16,6	17,0
KO........	590	"	"	"
6HO.......	675	"	"	"
	2695			

(1) *Théorie des proportions chimiques, et Table synoptique des poids atomiques;* par M. Berzelius, 2e édit., page 104.

Ce sulfate offre, par conséquent, la même composition que celle d'une série très-nombreuse de sulfates doubles formés par des oxydes isomorphes avec la magnésie; sa forme cristalline exacte n'a pas pu être déterminée encore, par suite de la difficulté que présente sa conservation au contact de l'air; néanmoins, en comparant son aspect extérieur avec celui des cristaux du sulfate double de fer et de potasse $2SO^3, FeO, KO, 6HO$, M. de la Provostaye est porté à considérer ces deux sels comme isomorphes.

La découverte du protoxyde de chrome établit, comme je l'ai dit, une nouvelle et étroite parenté entre le fer et le chrome. Il suffira, pour prouver cette assertion, de rapprocher les caractères de ces deux métaux, dont les équivalents sont représentés déjà par des nombres peu différents.

Le chrome donne avec l'oxygène cinq combinaisons :

1°. Le protoxyde CrO, qui est très-probablement isomorphe avec le protoxyde de fer, et qui, de même que ce dernier corps, présente une telle affinité pour l'oxygène, qu'à l'état d'hydrate il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène;

2°. Le deutoxyde Cr^3O^4, qui correspond à l'oxyde de fer magnétique et qui se produit dans les mêmes circonstances: on sait que le fer chromé (FeO, Cr^2O^3) est isomorphe avec ce même oxyde de fer magnétique (FeO, Fe^2O^3), et qu'il se rencontre dans les mêmes terrains;

3°. Le bioxyde CrO^2, qu'on peut considérer comme un chromate de sesquioxyde (CrO^3, Cr^2O^3), et qu'on obtiendra sans doute, dans la série du fer, en traitant le ferrate de potasse par un sel de sesquioxyde de fer : l'oxyde FeO^2 correspondrait d'ailleurs au bisulfure de fer naturel FeS^2;

4°. Le sesquioxyde Cr^2O^3, qui est isomorphe avec le sesquioxyde de fer Fe^2O^3;

5°. L'acide chromique CrO^3, dont l'isomorphisme avec l'acide ferrique sera sans doute reconnu quand les pro-

priétés de ce dernier corps nous seront mieux connues.

Il est, par conséquent, très-probable que *tous* les composés du chrome correspondent à des combinaisons du fer avec lesquelles elles sont *toutes* isomorphes. La principale différence qui existe entre ces deux métaux se trouve dans la stabilité plus grande du protoxyde de chrome et du chlorure qui y correspond, stabilité qui s'oppose à ce que le chrome métallique soit facilement obtenu à l'état de pureté.

J'ajouterai qu'en préparant ce métal, non pas par l'oxyde et le charbon, qui donnent un carbure analogue à la fonte de fer, ni par l'ammoniaque et le chlorure violet, qui donnent un azoture de chrome sur la nature duquel je reviendrai, mais en décomposant le sesquichlorure de chrome violet par le potassium, j'ai obtenu une poudre métallique *soluble avec dégagement d'hydrogène dans l'acide sulfurique faible*, et produisant une dissolution qui offre les caractères d'un sel de protoxyde de chrome.

Je mentionnerai enfin une dernière ressemblance entre ces deux métaux. On sait que les sels de protoxyde de fer absorbent une grande quantité de bioxyde d'azote, à l'exclusion des sels de tous les autres oxydes; j'ai étudié, il y a dix ans, les composés qui résultent de cette action. Cette propriété, qui jusqu'à présent était un caractère tout à fait distinctif des sels de protoxyde de fer, se retrouve dans les sels de protoxyde de chrome, qui prennent également une couleur brune aussitôt qu'ils sont mis en contact avec ce gaz, dont ils dissolvent une quantité considérable.

Ces rapprochements établissent entre le fer et le chrome, et aussi le manganèse, une ressemblance aussi grande que celle qui existe entre le cobalt et le nickel. Ils ouvrent une nouvelle voie de recherches qui conduiront à adopter, pour ces métaux, une classification naturelle, et qui jetteront de nouvelles lumières sur les combinaisons très-nom-

breuses et toutes parallèles qu'ils peuvent produire. Je suivrai cette voie avec un zèle que l'Académie connaît, qu'elle a souvent encouragé, et j'espère qu'il me sera possible de lui présenter bientôt un travail complet sur un sujet dont je n'ai pu traiter que quelques parties dans ce premier Mémoire.

RECHERCHES SUR L'URANIUM;

PAR M. EUG. PELIGOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

(Lu à l'Académie des Sciences, le 15 avril 1844.)

Le travail que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie forme la suite et le complément des recherches sur l'uranium que j'ai publiées en 1842.

J'ai démontré, dans ce premier travail, que l'urane, qu'on avait considéré jusqu'à cette époque comme un corps simple, est un oxyde métallique. J'ai séparé le nouveau métal, l'*uranium*, de ce corps composé. Appelant l'attention des chimistes sur les propriétés anomales de cet oxyde, j'ai montré qu'il présente un cas d'isomérie très-remarquable; tantôt, base énergique, il s'unit aux acides, et il donne naissance aux sels de couleur verte qu'on supposait autrefois être produits par le protoxyde d'urane; tantôt, agissant comme un radical simple ou composé, et conservant le caractère métallique qui lui avait été assigné jusqu'alors, il se combine avec le chlore, le soufre et les autres métalloïdes, et il engendre des composés ternaires qui possèdent toutes les propriétés physiques et chimiques des chlorures, des sulfures et des autres corps binaires ormés par l'union des métaux avec les métalloïdes. J'ai

donné au protoxyde d'uranium, lorsqu'il revêt cette forme de radical, le nom d'*uranyle*.

Les propriétés du peroxyde d'uranium m'ont surtout conduit à considérer comme très-vraisemblable et comme presque forcée cette manière d'interpréter les faits que j'ai observés; cet oxyde, qui contient 3 équivalents d'oxygène et un double équivalent de métal, donne naissance aux sels jaunes uraniques dans lesquels l'acide et la base sont unis équivalent à équivalent. Or, ces sels, remarquables par leur nombre, par leur facile production et par leur stabilité, offrent, d'une manière incontestable, l'ensemble des caractères que tous les chimistes attribuent aux sels neutres; ils sont aussi neutres que possible aux papiers réactifs; ils sont solubles dans l'eau; ils se forment dans les mêmes conditions que les sels neutres les mieux caractérisés, et le plus souvent à l'exclusion de tout autre composé salin engendré par le même acide; ils s'unissent à d'autres sels neutres, équivalent à équivalent, etc. Cependant, en ayant égard à leur composition et en l'interprétant d'après les lois qui régissent les autres composés salins, le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui de la base est tel dans les sels jaunes d'uranium, qu'on serait conduit à les considérer comme des sels tribasiques.

En présence de cette incontestable anomalie, il fallait révoquer en doute la généralité des lois relatives à la composition des sels, ou bien attribuer au peroxyde d'uranium une constitution particulière. Il m'a semblé que ce dernier parti était le plus sage; il conduit à considérer le protoxyde d'uranium comme jouant le rôle d'un radical composé dans les combinaisons uraniques; un double équivalent de cet oxyde constitue le radical, *uranyle*, le chlorure d'uranyle étant Cl (U^2O^2), et l'oxyde des sels jaunes $(U^2O^2)O$.

En admettant l'existence de ce radical, on fait disparaître l'anomalie que présente le peroxyde d'uranium, dans lequel 2 équivalents d'oxygène sur 3 ne contribuent en rien

à la capacité de saturation de cet oxyde; les sels d'uranyle deviennent, par leur constitution, comparables aux sels formés par les oxydes à 1 équivalent d'oxygène, comme ils le sont déjà par leurs propriétés.

Mes recherches sur l'uranium ont reçu de l'Académie et de la plupart des chimistes un assentiment dont je suis fier et honoré; elles ont fait naître en France et en Allemagne de nombreux travaux parmi lesquels on distingue ceux de M. Ebelmen, qui avait entrepris en même temps que moi des recherches sur ce corps. et ceux de M. Rammelsberg et de M. Wertheim. Ces travaux étant venus confirmer les résultats principaux de mes expériences, et justifier, en la rendant plus probable encore, l'hypothèse que j'ai proposée pour les interpréter. je suis peut-être fondé à considérer ces résultats comme acquis définitivement à la science.

Néanmoins, mon travail sur l'uranium a été l'objet de sévères critiques de la part de M. Berzelius; dans le Rapport annuel sur les progrès de la chimie, qu'il a publié en 1842, le célèbre secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences de Stockholm, analysant avec détail le Mémoire que j'ai lu à l'Académie des Sciences, en 1841, et dont l'extrait a été publié dans ses *Comptes rendus*, conteste l'exactitude du nombre 750 qui représente, d'après mes expériences, le poids atomique de l'uranium. Il s'appuie sur des expériences anciennes qui lui sont propres, et sur celles d'Arfwedson, pour donner la préférence au nombre 800.

Il repousse l'idée de considérer le protoxyde d'uranium comme un radical métallique, parce que, dit-il, ce corps est une base salifiable, la base des sels verts uraneux.

Il refuse au peroxyde d'uranium aucune propriété exceptionnelle. Selon lui, l'uranium imite le fer dans ses combinaisons, et, de même que le peroxyde de ce dernier métal, il donne naissance à des sels basiques solubles dans l'eau. « Les sels doubles, dit-il, qui ont été analysés jusqu'à présent,

étaient basiques, et se composaient de $U^2O^3 3SO^3 + 2U^2O^3$ et de $U^2Cl^3 + 2U^2O^3$. Il en a été de même qu'avec la glucine. On ne pensait pas, il y a vingt ans, à l'existence de sels métalliques basiques solubles, et encore moins à des sels doubles de ce genre. Les propriétés de l'oxyde ferrique nous ont plus tard prouvé la possibilité de ces deux cas. On saturait la liqueur avec l'oxyde, on analysait les combinaisons cristallisées qu'on obtenait, et l'on croyait avoir une donnée exacte pour calculer la quantité d'oxygène renfermée dans l'oxyde. On ne connaissait pas d'autres sels uraniques cristallisables dans l'eau, et avec un excès d'acide, que celui avec l'acide nitrique qu'on envisageait comme un sel acide, parce que l'acide nitrique donne, avec une plus grande proportion d'oxyde, un autre sel cristallisable $U^2O^3 3AzO^5 + 2U^2O^3$, qu'on envisageait, par erreur, comme neutre, et sans faire attention que l'acide nitrique ne forme pas de sels acides (1). »

La juste déférence avec laquelle chacun de nous accepte l'examen critique auquel M. Berzelius soumet ses travaux, m'a imposé le devoir de continuer mes recherches sur l'uranium, et de soumettre à de nouvelles épreuves les opinions que j'ai émises sur la nature particulière des composés de ce métal. Les nouveaux faits que j'ai observés se trouvent consignés dans le travail que je présente aujourd'hui à l'Académie. La plupart des résultats qu'il renferme auraient reçu une publication beaucoup plus prompte, si je n'avais pas espéré que les impressions de M. Berzelius, basées sur la lecture du Mémoire très-abrégé qui a été publié en 1841, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, seraient modifiées par la lecture de mon travail complet qui n'a été imprimé que l'année suivante dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Le nouveau Rapport annuel de M. Berzelius, qui vient de paraître, renfermant les mêmes critiques que le précédent, je m'empresse de pu-

(1) Rapport annuel sur les progrès de la chimie, présenté le 31 mars 1842, à l'Académie royale de Stockholm; édition française, page 68.

blier des faits qui me paraissent répondre d'une manière péremptoire à toutes les objections de l'illustre chimiste suédois.

Je ne dirai que quelques mots sur le poids atomique de l'uranium, me proposant de revenir prochainement sur cette question dans un travail spécial. Il est néanmoins de toute évidence, dès à présent, que le nombre 800 ne peut pas être admis. M. Berzelius le déduit de quelques résultats fournis anciennement par l'oxydation de l'urane (protoxyde d'uranium); mais il se trouve infirmé par toutes les analyses récentes qui ont été exécutées par M. Ebelmen, par M. Rammelsberg, par M. Wertheim et par moi, tant sur les oxydes que sur un très-grand nombre de sels d'uranium.

M. Ebelmen a été conduit, par ses analyses, à admettre le nombre 742,8;

M. Rammelsberg, le nombre 750, celui-là même que j'ai proposé;

M. Wertheim, le nombre 740,5.

Il est donc très-vraisemblable que le véritable équivalent de l'uranium se trouve compris entre 740 et 750. En adoptant l'un ou l'autre de ces nombres extrêmes, toutes nos analyses reçoivent la même interprétation; aucune d'elles n'est exacte si l'on adopte le nombre 800, auquel M. Berzelius accorde la préférence.

La seconde objection, relative au rôle de radical que j'attribue au protoxyde d'uranium, est liée intimement à celle qui concerne la nature des sels uraniques. M. Berzelius repousse cette idée de radical, parce que, dit-il, cet oxyde est une base salifiable.

J'avoue que je croyais avoir répondu d'avance à cette objection en n'attribuant pas ce double rôle au protoxyde d'uranium : « Faut-il admettre, ai-je dit, que l'oxyde des sels verts soit identique avec celui que joue dans les sels jaunes ce rôle de radical? Je ne le pense pas. Rien ne prouve que la constitution moléculaire de ces deux corps soit la même;

il est possible que, bien qu'ils aient la même composition pondérale, l'un soit par rapport à l'autre ce qu'est le gaz méthylène au gaz oléfiant. » J'aurais pu ajouter que cela est très-vraisemblable, puisque 1 équivalent de ce protoxyde (UO) représente la base des sels verts, tandis qu'un double équivalent (U^2O^2) se combine avec 1 équivalent de chlore, d'oxygène, etc., pour donner naissance aux composés uraniques. Ne peut-on pas admettre que le même corps soit capable de se comporter de plusieurs manières distinctes qui lui sont imposées par la nature même des corps avec lesquels il se trouve en contact? n'avons-nous pas des exemples nombreux et non contestables de ce fait dans les composés de nature si diverse auxquels l'ammoniaque donne naissance?

L'opinion de M. Berzelius sur la constitution des sels uraniques se trouve nettement formulée dans le passage suivant, que j'extrais textuellement de son dernier Rapport annuel sur les progrès de la chimie : « M. Peligot trouve dans la propriété de l'oxyde uranique de produire avec les acides de préférence un sel basique soluble, qui donne naissance à des sels doubles avec les sels neutres d'autres bases, un fait si anomal, qu'il suppose dans l'oxyde l'existence d'un radical composé de 2 atomes d'oxyde uraneux, ce dernier n'étant pas cependant de l'oxyde uraneux, mais un corps d'une modification particulière, dans lequel l'oxygène aurait perdu sa nature électro-chimique, et jouerait le même rôle que jouent le nitrogène ou l'hydrogène dans un radical composé. Cette opinion est peu chimique, et témoigne d'une disposition à inventer plutôt des explications pour aplanir les difficultés apparentes qui se présentent, qu'à s'efforcer de chercher les causes réelles par des expériences. La difficulté n'est pas grande dans cette circonstance. Les chimistes qui ont une connaissance exacte de la composition des sels doubles, savent qu'il en existe plusieurs dans lesquels les deux bases ne sont pas combi-

nées au même degré de saturation avec l'acide, et que les exemples sont fréquents où un sel neutre, d'une base puissante, se combine avec un sel basique d'une base plus faible, pour former un sel double. On n'a qu'à jeter un coup d'œil sur les combinaisons que présente le règne minéral, pour en trouver une foule de preuves (1) ».

Je laisse de côté la forme peu bienveillante de ce passage. Aux yeux de M. Berzelius, la circonstance d'un oxyde qui ne forme que des sels basiques solubles dans l'eau, sans donner naissance à aucun sel neutre, *n'est qu'une difficulté apparente :* à mon sens, cette difficulté est très-sérieuse ; elle touche aux lois de composition des sels, c'est-à-dire aux bases les plus solides de la science. M. Berzelius résout la difficulté en disant que l'oxyde uranique se comporte comme d'autres oxydes qui forment des sels basiques solubles. Je crois qu'il n'aurait pas été inutile de citer quelques-uns de ces composés : je ne connais que le peroxyde de fer, qui, assure-t-on, donne avec l'acide acétique, un acétate basique soluble ; mais ce sel est incristallisable ; il ne paraît pas qu'il ait jamais été analysé : son existence est, par conséquent, fort problématique. En parlant des sels doubles dans lesquels les deux bases ne sont pas au même état de saturation, M. Berzelius fait allusion, je suppose, aux composés de la nature de l'émétique ordinaire. Nous verrons, tout à l'heure, qu'en appliquant au protoxyde d'antimoine les mêmes vues qu'à l'oxyde uranique, on explique d'une manière très-simple et très-satisfaisante les propriétés et la composition, jusqu'ici fort embarrassantes, de cette classe de corps.

Toute discussion sur le sujet qui nous occupe serait impossible à continuer si nous ne cherchions pas à établir d'abord ce qu'on entend généralement par un sel neutre. Dans l'état

(1) Rapport annuel sur les progrès de la chimie, présenté le 31 mars 1843, à l'Académie royale de Stockholm ; pages 111 et 112.

actuel de la science, il ne semble pas qu'on puisse donner une définition bien nette de la neutralité. Ce caractère a d'ailleurs beaucoup perdu de l'importance et de la généralité qu'on lui attribuait, il y a quelques années, lorsque les études de chimie atomistique étaient moins avancées; comme ces études sont elles-mêmes fort loin d'être arrivées à leur apogée, personne ne peut dire s'il n'en sera pas de la neutralité comme de l'isomérie, dont les progrès de la science ont fait disparaître les cas qui semblaient les mieux établis et ont si profondément modifié la première signification.

Ne voulant pas entrer, à cet égard, dans une discussion trop élémentaire, je citerai l'opinion émise sur ce sujet par M. Berzelius lui-même, dans la 4e édition de son *Traité de Chimie* : « Dans la plupart des cas, on obtient un sel parfaitement neutre en évaporant une liqueur saline jusqu'à cristallisation. Alors la combinaison neutre cristallise. » Dans un autre passage, il s'exprime ainsi : « On range ordinairement parmi les sels neutres, tous ceux dans lesquels l'oxygène de l'acide est à celui de la base, dans la même proportion que celle qui existe dans les sels les plus neutres qu'un acide peut former avec les alcalis ou les terres alcalines. »

On peut ajouter à ces caractères, que les sels neutres sont ceux dans lesquels l'acide et la base manifestent le moins possible les propriétés caractéristiques qu'ils possédaient avant leur union; que ces sels sont, en général, ceux qui sont solubles dans l'eau parmi les composés qui, formés des mêmes principes constituants, renferment la plus forte proportion de base; que lorsqu'un acide et une base donnent naissance à un seul sel cristallisable dans l'eau, ce sel est presque toujours celui que sa composition et ses propriétés tendent à faire considérer comme neutre; qu'en somme, la neutralité d'un sel dérive tout à la fois de ses propriétés et de sa composition.

J'ai déjà prouvé, par des exemples très-nombreux, que tous les caractères chimiques et physiques qui constituent la neutralité, sauf la composition, se trouvent réunis dans les sels uraniques qui se forment le plus souvent à l'exclusion de tout autre composé salin ; ces sels seraient tous tribasiques, d'après M. Berzelius, et *l'oxyde uranique serait impropre à former aucun sel neutre*. M. Berzelius, qui ne fait aucune difficulté à admettre ces conséquences, considère cependant, avec tous les chimistes, la neutralité comme étant l'état le plus stable et le plus habituel des composés salins.

A la vérité, M. Berzelius semble croire à l'existence de plusieurs azotates uraniques ; il admet, en outre, celle de trois sulfates parmi lesquels il s'en trouverait un qu'il considère comme neutre. J'ai cherché à vérifier l'exactitude de ces assertions : j'ai analysé, en outre, divers sels de nature complexe, choisis parmi les genres les mieux étudiés et les mieux connus, espérant arriver, par cet examen, à la solution expérimentale des questions que j'ai soulevées. C'est dans ce but que j'ai étudié les composés formés par l'union de l'oxyde uranique avec les acides sulfométhylique et tartrique. J'exposerai le résultat de mes expériences avant d'en déduire les conséquences nouvelles auxquelles elles me semblent conduire.

Azotate uranique. — D'après le passage que j'ai cité plus haut, M. Berzelius admet l'existence de deux azotates cristallisables : l'un, celui qu'on envisageait autrefois à tort, d'après lui, comme un sel acide, « sans faire attention que l'acide nitrique ne forme pas de sels acides, » serait le sel neutre. Il ne donne aucun détail sur ce sel ni sur la manière de le préparer.

Tous mes efforts pour obtenir cette combinaison ont été infructueux ; le sel qui cristallise dans une liqueur très-acide est le même que celui qui cristallise dans l'eau pure. C'est le sel neutre dont la composition, d'après mes analyses,

conduit à la formule

$$AzO^5, U^2O^3, 6HO.$$

M. Ebelmen est arrivé à la même conclusion. D'après lui, il n'existe pas d'azotate acide d'urane.

Il est donc très-probable que l'assertion de M. Berzelius sur ce point n'est pas exacte.

Sulfates uraniques. — « J'ai trouvé, dit M. Berzelius, que l'oxyde uranique produit trois sels cristallisables avec l'acide sulfurique : U^2O^3, SO^3, qu'on obtient en dissolvant dans l'eau du sulfate uranique qui a été chauffé au rouge ; $U^2O^3, 2SO^3$, qui cristallise dans une dissolution légèrement acide en cristaux analogues à la wawellite ; et $U^2O^3, 3SO^3$, qui cristallise dans la dissolution chaude de l'un des deux sels précédents dans l'acide sulfurique concentré. »

Le premier des sels signalés par M. Berzelius a été étudié avec un grand soin par M. Ebelmen, qui lui assigne la formule suivante :

$$SO^3, U^2O^3, 3\tfrac{1}{2}HO.$$

Les analyses que j'ai faites de ce sel confirment cette formule ; néanmoins, comme les quantités d'oxyde et d'acide sulfurique sont un peu plus fortes dans mes analyses, comme dans celles de M. Ebelmen, que celles exigées par cette formule, il y aura lieu de voir, quand l'équivalent de l'uranium sera fixé d'une manière définitive, si elle ne doit pas être remplacée par celle-ci :

$$SO^3, U^2O^3, 3HO.$$

Ce sulfate est, par ses propriétés et son mode de préparation, le véritable sel neutre ; c'est lui qui se combine avec 1 équivalent de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque, pour produire des sels doubles cristallisés également neutres.

J'ai vainement tenté de produire les deux autres sulfates, en me plaçant dans les conditions indiquées par M. Berzelius ; une dissolution acide de sulfate uranique laisse cristalliser un sel déliquescent qui est un mélange variable du

sulfate neutre qui précède, et du sulfate acide dont je vais parler. Au moins, telle est la seule conclusion que je puisse tirer des analyses que j'ai faites de divers échantillons de ce produit; j'ai obtenu successivement :

Acide sulfurique...	26,9	30,1	25,2	26,6
Oxyde uranique....	57,7	60,0	57,8	"
Eau..............	15,4	9,9	17,0	"
	100,0	100,0	100,0	

La formule

$$2SO^3, U^2O^3, 3HO,$$

qui est celle qui s'accorderait le mieux avec deux des déterminations de l'oxyde uranique, exige

Oxyde uranique. .	57,3
Acide sulfurique..	31,9
Eau.	10,8
	100,0

elle n'est pas admissible, par conséquent, à cause du désaccord de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait dissoudre à chaud le sulfate uranique sec SO^3, U^2O^3 dans l'acide sulfurique concentré, on obtient, d'après M. Berzelius, le sel neutre $U^2O^3, 3SO^3$.

Je ne m'arrêterai pas sur cette singulière manière de préparer un sel neutre. J'ai obtenu, en effet, en suivant ces indications et en employant l'acide sulfurique récemment bouilli, un sel déliquescent, d'une purification très-difficile; car son eau mère, étant de l'acide sulfurique concentré, carbonise le papier avec lequel on le met en contact. Néanmoins, en laissant séjourner les cristaux pendant longtemps dans le vide sur de la porcelaine non vernissée, on parvient à les obtenir à peu près secs. Leur analyse a donné :

		gr.
I.	Matière employée. . .	1,952
	Sulfate de baryte. . .	2,121
	Matière..........	2,195
	Oxyde olive.	1,290
II.	Matière employée...	2,493
	Sulfate de baryte....	2,680
	Matière............	4,075
	Oxyde olive........	2,322

Ces résultats conduisent à la formule suivante :

		Calcul.	Expériences. I.	Expériences. II.
$2SO^3$...	1002,0	34,3	37,3	36,9
U^2O^2..	1800,0	61,6	58,7	58,0
HO....	112,5	4,1	4,0	5,1
	2914,5	100,0	100,0	100,0

Ce sel, loin de confirmer les opinions de M. Berzelius, fournit un nouvel argument en faveur du rôle de radical que j'attribue au protoxyde d'uranium ; car il est l'équivalent du bisulfate de potasse :

$$2SO^3, KO, HO.$$

Les résultats du calcul, à la vérité, s'accordent assez mal avec ceux de l'expérience ; mais il ne peut pas en être autrement ; car un sel de cette nature doit conserver nécessairement une certaine quantité de son eau mère, quand l'attraction exercée sur elle par le corps cristallisé devient égale à celle des corps poreux avec lesquels on le met en contact. De là vient l'excès d'acide sulfurique qu'on remarque dans mes analyses.

Quant au sel *neutre* de M. Berzelius $U^2O^3, 3SO^3$, il m'a été impossible de l'obtenir ; j'ai tout lieu de croire qu'il n'existe pas.

Sulfométhylate uranique. — Ce sel a été obtenu en décomposant le sulfométhylate uranique par le sulfate uranique $SO^3 (U^2O^2)O, 3HO$, les deux sels étant pris dans les rapports indiqués par leurs équivalents. La liqueur produite, qui ne précipitait ni par l'acide sulfurique ni par un sel de baryte, a été évaporée à froid dans le vide ; amenée à l'état sirupeux, elle n'a fourni des cristaux qu'au bout d'un séjour de plusieurs mois dans une atmosphère sèche. Ces cristaux sont très-déliquescents ; ils ont été séparés de leur eau mère par expression entre des doubles de papier non collé, puis laissés dans le vide sur du papier sec jusqu'à ce que celui-ci ne fût plus taché par eux. Leur extrême avidité pour l'eau

oblige à en déterminer le poids dans des appareils qui ne laissent pas accès à l'air ambiant.

L'analyse de ce sel a donné :

		gr.
I.	Matière employée...	2,695
	Eau..............	0,391
	Acide carbonique...	0,385
	Matière............	1,008
	Oxyde olive.........	0,562
	Matière............	1,193
	Sulfate de baryte....	1,071
II.	Matière............	1,100
	Eau...............	0,164
	Acide carbonique...	0,179
	Matière............	1,808
	Sulfate de baryte....	1,522
	Matière............	1,527
	Oxyde olive.........	0,830

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expériences.	
		Calcul.	I.	II.
$2SO^3$.....	1002,0	31,2	30,8	28,9
$(U^2O^2)O$..	1800,0	56,2	56,7	55,0
C^2........	150,0	4,6	3,9	4,4
H^4........	50,0	1,5	1,6	1,6
O^2........	200,0	6,5	7,0	10,1
	3202,0	100,0	100,0	100,0

L'acide sulfurique du sel n° 1 a été déterminé par l'évaporation jusqu'à siccité de sa dissolution en présence de l'acide azotique; celui du n° 2 par la calcination du sulfométhylate uranique avec cinq fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude, de nitre et de sel marin.

Malgré les différences légères qui existent entre le calcul et l'expérience, et qui sont dues à la difficulté d'obtenir ce sel dans un état de pureté et de siccité complet, sa composition est évidemment la suivante, qui est celle de tous les sulfométhylates neutres :

$$2SO^3, (U^2O^2)O, C^2H^3O, HO.$$

Cette composition me semble décider la question de l'état

de saturation des sels uraniques, car on ne connaît pas de sulfométhylates basiques; en outre, la propriété que possède un mélange de ce sel et d'acide sulfurique de précipiter les sels de baryte quand elle renferme l'acide sulfurique et l'oxyde dans d'autres rapports que ceux qui viennent d'être mentionnés, prouve que l'existence de tout autre sulfométhylate contenant une plus forte proportion d'acide est inadmissible, même à l'état liquide : la dissolution du sulfométhylate dont l'analyse précède, finit, d'ailleurs, par cristalliser tout entière.

Tartrate uranique. — Les recherches de plusieurs chimistes sur les tartrates, notamment celles de MM. Dumas et Piria, ont acquis à ces sels une importance exceptionnelle qu'ils doivent à leur remarquable constitution autant qu'à l'étude approfondie dont ils ont été l'objet. Aussi ai-je cru devoir consacrer beaucoup de temps et de soins à l'examen du tartrate uranique, et du composé qui résulte de l'union de ce corps avec le tartrate d'antimoine.

Je dois à M. Jacquelain la connaissance d'un procédé qui permet de préparer désormais avec la plus grande facilité l'oxyde uranique : ce procédé, beaucoup plus simple que ceux qui ont été indiqués par M. Ebelmen et par M. Malaguti, consiste à décomposer l'azotate uranique par une chaleur très-ménagée : on dessèche d'abord ce sel à feu nu dans une capsule de platine ou de porcelaine; on le décompose même partiellement; puis on le pulvérise et on l'introduit dans de larges tubes bouchés par un bout, en porcelaine ou en verre, qu'on place dans un bain d'huile dont on élève la température jusqu'à 250 degrés environ; on maintient cette température jusqu'à ce que les vapeurs acides qui résultent de la décomposition de l'azotate uranique cessent de se dégager. L'oxyde qui reste est jaune chamois. On constate sa pureté en recherchant s'il ne contient plus d'acide azotique, à l'aide des réactifs qui permettent de déceler les moindres traces de cet acide.

En mettant en contact des poids égaux d'oxyde uranique et d'acide tartrique dissous dans l'eau, on obtient une liqueur jaune qui fournit immédiatement, par la concentration, un dépôt cristallin de tartrate uranique. L'eau mère froide, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne des cristaux qui contiennent une plus grande proportion d'eau.

L'analyse de ces deux sels a fourni les résultats suivants :

Tartrate uranique cristallisé à froid (les cristaux ont été séchés par l'air ambiant) :

I.	Matière employée...	gr. 1,844	
	Oxyde olive.........	1,060 =	58,5 d'oxyde jaune pour 100 de sel.
	Matière employée...	2,540	
	Eau..............	0,544 =	2,38 d'hydrogène.
	Acide carbonique...	0,919 =	9,86 de carbone.
II.	Matière employée...	2,649	(sel d'une autre préparation).
	Oxyde olive........	1,524 =	58,6 d'oxyde jaune.
III.	Matière employée...	3,055	
	Oxyde olive.	1,761 =	58,7 d'oxyde jaune.
	Matière employée...	4,397	
	La même........	3,942,	après avoir été chauffée à 130 degrés, jusqu'à ce que la perte soit constante.
	Eau perdue......	0,355 =	10,3 pour 100. (Ce sel avait cristallisé à froid dans le vide; les cristaux ont été laissés à l'air pendant vingt-quatre heures.)
IV.	Matière employée...	2,026	
	Oxyde olive.........	1,142 =	57,4 pour 100 d'oxyde jaune.

Exposée à l'air pendant trois jours, une portion de ce dernier sel a perdu 1,87 pour 100 d'eau; cette perte, qui montre qu'il n'était pas suffisamment sec, ramène le nombre qui précède à 58,5.

Le même (qui a donné 57,4 pour 100 d'oxyde uranique), séché dans l'étuve à 130 degrés, a perdu 11,76 pour 100 d'eau. Il contient donc 65,0 d'oxyde jaune.

V.	Matière employée...	1,456	
	Oxyde olive.........	0,838 =	58,6 d'oxyde jaune.

Tartrate uranique ayant été desséché dans le vide jusqu'à ce que son poids ne variât plus :

VI.	Matière employée...	2,858
	Oxyde olive........	1,835 = 65,2 d'oxyde jaune.
	Matière employée...	1,534
	Eau.............. ..	0,205 = 1,5 d'hydrogène.
	Acide carbonique....	0,608 = 10,8 de carbone.

VII. *Autre sel dont une partie s'est précipitée pendant l'évaporation de la liqueur, et l'autre pendant son refroidissement :*

Matière employée....	1,360
Oxyde olive.........	0,833 = 62,4 d'oxyde uranique.

$1^{gr},330$ du même sel ont perdu, par la dessiccation à l'étuve à 140 degrés, 0,059 d'eau, soit 4,44 pour 100. Avec cette correction, le sel restant contient 65,1 d'oxyde uranique.

Le même, remis à l'étuve pendant quatre heures à 140 degrés, et n'ayant rien perdu :

Matière employée...	2,441
Eau...............	0,284 = 1,4 d'hydrogène.
Acide carbonique...	0,902 = 10,9 de carbone.

VIII. *Tartrate s'étant formé à chaud pendant l'évaporation de la liqueur ; la croûte cristalline a été immédiatement détachée du vase et desséchée par l'air ambiant :*

Matière employée...	1,640
Oxyde olive...	1,045 = 64,9 d'oxyde jaune.

Le même, chauffé à 150 degrés, au bain d'huile, dans un courant d'air sec :

Matière employée...	1,994,
Perte	0,021 = 1,05 pour 100.

Cette perte ramène la quantité d'oxyde uranique contenu dans le sel sec à 65,6 pour 100.

Les analyses qui précèdent ont été faites après d'autres analyses beaucoup plus nombreuses encore, qui ont fourni des quantités d'oxyde uranique, de carbone et d'hydrogène qui oscillaient entre les nombres que je viens de consigner ; il est maintenant de toute évidence pour moi que j'étudiais des mélanges variables formés par le sel anhydre et par le

sel hydraté, ne soupçonnant pas d'abord la circonstance assez rare que présente le tartrate uranique de contenir des quantités différentes d'eau de cristallisation, selon qu'il se produit au sein d'une liqueur chaude ou d'une dissolution froide.

La composition du sel cristallisé à froid est représentée par la formule suivante :

C^8..........	600,0	9,7
H^{12}..........	150,0	2,4
O^{18}..........	1800,0	29,4
$2U^2O^3$..........	3600,0	58,5
	6150,0	100,0

Le tartrate qui cristallise dans des liqueurs chaudes, ou qui résulte de la dessiccation du sel précédent, soit dans le vide sec à la température ordinaire, soit dans l'étuve à 150 degrés, conduit à la formule qui suit :

C^8..........	600,0	10,9
H^6..........	75,0	1,3
O^{12}..........	1200,0	22,2
$2U^2O^3$..........	3600,0	65,6
	5475,0	100,0

Le sel hydraté, en perdant 10,9 pour 100 d'eau, qui représentent 6 équivalents, offre la composition du deuxième tartrate.

Les données théoriques qui précèdent s'accordent, aussi bien que possible, avec l'expérience; par conséquent le tartrate cristallisé à la température ordinaire étant

$$C^8H^6O^{12}, 2(U^2O^2)O, 6HO,$$

ce sel desséché, ou bien celui qui cristallise dans une liqueur chaude, devient

$$C^8H^6O^{12}, 2(U^2O^2)O.$$

Il n'a pas été possible de faire perdre à ce dernier sel une nouvelle quantité d'eau, même à la température de 200 degrés, à laquelle je l'ai soumis sans lui faire subir d'altération.

Ces analyses démontrent que le tartrate uranique rentre, par sa composition, dans la série des tartrates ordinaires, si l'on admet que l'oxyde uranique se comporte comme un oxyde ordinaire à 1 équivalent d'oxygène; il correspond au tartrate neutre de potasse et à la crème de tartre.

Tartrate double d'uranyle et d'antimoine, ou émétique uranique. — De tous les composés qui concourent à établir l'exception remarquable que présente l'oxyde uranique, le plus digne d'intérêt, à tous égards, est celui que j'ai produit en mettant en contact l'azotate uranique et l'émétique ordinaire.

En mélangeant des dissolutions froides de ces deux sels, on obtient un précipité gélatineux d'un jaune très-clair, soluble dans l'eau bouillante; le refroidissement rapide de l'eau qui a dissous ce précipité le reproduit d'abord sous la même forme de gelée opaline; mais celle-ci se métamorphose, au bout d'un certain laps de temps, en une masse de cristaux soyeux et rayonnés; si le refroidissement est ralenti par suite de la préparation d'une grande quantité de sel, la cristallisation de celui-ci s'opère immédiatement contre les parois du vase qui a reçu la dissolution bouillante.

Des dissolutions étendues et chaudes, contenant, l'une, 3 parties d'émétique ordinaire, l'autre, 1 partie d'azotate uranique, fournissent, par leur mélange, une abondante cristallisation de ce même composé d'émétique uranique.

Ce sel est si peu soluble dans l'eau froide, que la liqueur qui est d'abord d'un beau jaune quand elle est chaude et qu'elle le tient en dissolution, perd presque entièrement sa couleur par le refroidissement qui en détermine la précipitation presque totale; aussi peut-on le purifier en le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau froide.

Décomposé par la chaleur dans un vase qui ne laisse pas à l'air un libre accès, l'émétique uranique devient brun chocolat, en répandant une forte odeur de caramel; quand la température a été portée au rouge naissant, et maintenue

à ce point assez longtemps pour qu'il ne se dégage plus aucun produit gazeux, la substance noire qui reste consiste en un mélange de charbon, de protoxyde d'uranium et d'antimoine métallique : ce produit, après qu'on l'a laissé refroidir entièrement, brûle avec un éclat remarquable quand on le projette dans l'air. Il ne me paraît pas impossible, malgré l'opinion des chimistes qui ne veulent voir dans le protoxyde d'uranium qu'une base ordinaire, qu'il se produise dans cette expérience un alliage pyrophorique formé par ce protoxyde et l'antimoine. C'est une question que je me propose d'éclaircir.

Les analyses que je vais rapporter ont été faites sur des sels qui provenaient de nombreuses préparations; ces sels ne renfermaient pas de potasse. Quelques-unes de ces analyses présentent une légère incertitude, dont la cause est dans la propriété que présente l'émétique uranique d'être un sel efflorescent, et de ne pas permettre, à cause de son état de division, de reconnaître facilement le moment où il est sec sans avoir commencé à s'effleurir.

J'ai déterminé :

1°. La quantité d'eau de cristallisation que ce sel perd dans le vide à la température ordinaire;

2°. Sa composition élémentaire à l'état cristallisé;

3°. Sa composition élémentaire après qu'il a été dépouillé par le vide sec de son eau de cristallisation;

4°. La quantité totale d'eau que perd le sel cristallisé lorsqu'on le chauffe à 200 degrés;

5°. La quantité d'eau que perd à cette même température le sel desséché dans le vide;

6°. Sa composition élémentaire après qu'il a perdu toute l'eau qu'il peut perdre à 200 degrés.

1°. 1gr,579 de sel A desséché à l'air ont perdu, dans le vide sec, 0,416 d'eau; soit, eau perdue par 100 de sel, 11,7.

6gr,330 de sel B (d'une autre préparation) desséché à l'air ont perdu, dans le vide sec, 0,752; soit 11,7 pour 100.

13gr,832 de sel C ont perdu, dans le vide sec, 1,645; soit 11,89 p. 100.

2°. 2gr,081 du même sel A ont donné 0,460 d'eau = 2,45 d'hydrogène, 0,736 d'acide carbonique = 9,64 de carbone.

2gr,339 du même sel ont donné 0,820 de protosulfure d'antimoine = 30,3 de protoxyde d'antimoine.

2gr,625 du même sel ont donné 0,730 d'oxyde vert = 28,3 d'oxyde uranique.

3°. 3gr,387 de sel D desséché pendant trois jours dans le vide sec ont donné 0,417 d'eau = 1,3 d'hydrogène; 1,369 d'acide carbonique = 11,0 de carbone.

2gr,737 du même sel ont donné 1,070 de protosulfure d'antimoine = 33,7 de protoxyde d'antimoine.

1gr,747 du même sel ont donné 0,553 d'oxyde olive = 32,2 d'oxyde jaune uranique.

4°. 4gr,637 de sel B desséché à l'air, étant chauffés jusqu'à 200 degrés dans un courant d'air sec, au bain d'huile, ont perdu 0,890 d'eau = 19,1 pour 100.

Dans le but de rechercher si le sel, après sa dessiccation à cette haute température, contient encore de l'acide tartrique, on l'a décomposé par le sulfure de potassium. La dissolution de sel de potasse qui en est résultée a fourni un abondant précipité de crème de tartre par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

6gr,112 de sel desséché à l'air ont perdu, à 200 degrés, 1,148; soit 18,78 pour 100.

7gr,373 de sel desséché à l'air ont perdu, à 200 degrés, 1,377; soit 18,6 pour 100.

On a chauffé jusqu'à 210 degrés; la perte n'a pas augmenté. Une faible odeur de caramel indiquait un commencement d'altération.

5°. 11gr,111 de sel B, ayant déjà perdu 11,7 pour 100 d'eau dans le vide sec, ont fourni, à 200 degrés, une nouvelle perte de 0,882; soit 7,9 pour 100.

14gr,794 de sel C déjà desséché dans le vide ont perdu, à 215 degrés, 1,190 d'eau; soit 8,0 pour 100.

La dessiccation a été faite au bain d'huile, à l'aide d'un ·urant d'acide carbonique sec. Une légère odeur de cara- l s'est manifestée.

En chauffant une partie de ce sel (ayant perdu 8 pour 100 d'eau) à 242 degrés, l'odeur de caramel est devenue plus prononcée, le sel a bruni et a perdu encore 2 pour 100 d'eau; chauffé jusqu'à 270 degrés, sa couleur se fonce davantage et il perd toujours de l'eau; dans cet état d'altération, le sel restant contient encore de l'hydrogène, car il fournit de l'eau lorsqu'on le calcine dans un tube de verre. Il n'est donc pas possible de priver ce sel de tout son hydrogène, en faisant dégager celui-ci à l'état d'eau.

6°. 3gr,258 d'émétique C, ayant perdu 11,0 pour 100 d'eau dans le vide à froid et 8,0 d'eau (pour 100 de sel déjà desséché dans le vide), par une dessiccation à 200 degrés, ont donné 0,202 d'eau=0,68 d'hydrogène; 1,391 d'acide carbonique = 11,63 de carbone.

2gr,690 d'un autre sel (celui qui a perdu 18,78 pour 100 d'eau par une dessiccation à 200 degrés) ont donné 0,178 d'eau=0,72 d'hydrogène; 1,133 d'acide carbonique = 11,48 de carbone.

Ces divers résultats numériques conduisent aux formules suivantes :

Pour le sel desséché à l'air, non effleuri :

		Calcul.	Expérience.
C^8	600,0	9,4	9,6
H^{13}	162,5	2,5	2,4
O^{19}	1900,0	30,0	31,4
U^2O^3	1800,0	28,2	28,3
Sb^2O^3 ...	1912,0	29,9	30,3
	6374,5	100,0	100,0

Pour le sel effleuri ou desséché dans le vide :

		Calcul.	Expérience.
C^8	600,0	10,7	11,0
H^6	75,0	1,3	1,3
O^{12}	1200,0	21,6	21,7
U^2O^3	1800,0	32,2	32,3
Sb^2O^3	1912,0	34,2	33,7
	5587,0	100,0	100,0

Pour le sel desséché à 200 degrés :

		Calcul.	Expériences. I.	Expériences. II.
C^8	600,0	11,67	11,63	11,48
H^4	25,0	0,48	0,68	0,72
O^8	800,0			
U^2O^3	1800,0	87,85	87,69	87,80
Sb^2O^3	1912,0			
	5137,0	100,00	100,00	100,00

Ce dernier sel contient, par conséquent, l'acide tartrique dans le même état que dans l'émétique ordinaire, qui, d'après MM. Dumas et Piria, offre la composition suivante, après qu'il a été desséché à 200 degrés :

$$C^8H^4O^8,\ Sb^2O^3,\ KO.$$

En rapprochant la composition de ce dernier corps de celle de l'émétique uranique, on est conduit à admettre que *dans celui-ci, l'oxyde uranique* U^2O^3 *remplace la potasse* KO *de l'émétique ordinaire.*

Je n'espère pas rencontrer un argument plus puissant à faire valoir en faveur du rôle particulier que j'ai attribué à cet oxyde, ou tout au moins en faveur de l'exception remarquable que présente sa capacité de saturation.

Il est facile de voir que toutes les données qui précèdent s'accordent parfaitement avec les formules que j'ai admises.

Le sel desséché dans le vide à froid, qui contient toute l'eau qui existe dans l'acide tartrique cristallisé $C^8H^6O^{12}$, doit perdre, d'après le calcul, 8,0 pour 100 d'eau, lorsqu'on le dessèche complétement à 200 degrés.

L'expérience a donné 7,9 et 8,0.

En représenttant le sel cristallisé non effleuri par la formule

$$C^8H^4O^8,\ U^2O^3,\ Sb^2O^3,\ 4HO + 7HO,$$

les 7 équivalents d'eau qu'il perd dans le vide donnent, d'après le calcul, une perte de 12,3 pour 100.

L'expérience a donné 11,7, 11,7 et 11,9.

La différence qui existe entre celle-ci et le calcul tient à ce que le sel étant efflorescent perd déjà une petite quantité d'eau pendant le temps qu'on juge nécessaire pour qu'il se dessèche au moyen de l'air ambiant.

Enfin ce même sel non effleuri, chauffé à 200 degrés, de manière à ce qu'il perde toute son eau, c'est-à-dire 11 équivalents, doit fournir une perte de 19,3 pour 100.

L'expérience a donné 19,1, 18,78 et 18,6 : elle s'accorde d'autant mieux avec le calcul, que la dessiccation du sel dans le vide a démontré qu'il était déjà un peu effleuri.

La concordance de ces résultats ne laisse, par conséquent, rien à désirer. Outre les conséquences qu'on peut en tirer relativement à la constitution particulière de l'oxyde uranique, il est permis, ce me semble, de leur donner un interprétation plus générale et d'établir, par induction, que le fait d'un oxyde à 3 équivalents d'oxygène, qui forme des sels neutres en s'unissant avec un seul équivalent d'acide, n'est pas aussi exceptionnel qu'on pourrait d'abord le supposer. Si l'on admet, par exemple, que le protoxyde d'antimoine partage cette propriété avec l'oxyde uranique, on se maintient dans le domaine des faits observés, tout en faisant disparaître les difficultés très-sérieuses que présentent des composés qui sont basiques d'après leur composition, quoiqu'ils soient neutres et même acides au papier de tournesol, et qu'ils aient les principaux caractères des sels réputés neutres tant par leur composition que par leurs propriétés. On arrive ainsi à faire concorder l'analyse de l'émétique ordinaire avec ses caractères, et à résoudre une question que les théories ingénieuses des chimistes les plus distingués ont laissée indécise. La constitution des tartrates se présente, en effet, dans cette hypothèse, avec une simplicité inattendue, puisque l'émétique devient un composé correspondant au tartrate neutre de potasse et à la crème de tartre.

Ainsi, en considérant l'acide tartrique comme un acide bibasique, on a la série suivante :

$C^8H^2O^8 + 4HO$, acide tartrique cristallisé ;
$C^8H^2O^8 + KO + 3HO$, crème de tartre ;
$C^8H^2O^8 + 2KO + 2HO$, tartrate neutre de potasse ;
$C^8H^2O^8 + 2AzH^4O + 2HO$, tartrate neutre d'ammoniaque ;
$C^8H^2O^8 + KO + (Sb^2O^2)O + 2HO$, émétique séché à 100 degrés ;
$C^8H^2O^8 + KO + (Sb^2O^2)O$, émétique séché à 200 degrés ;
$C^8H^2O^8 + (U^2O^2)O + (Sb^2O^2)O + 4HO$, émétique uranique desséché à froid dans le vide ;
$C^8H^2O^8 + (U^2O^2)O + (Sb^2O^2)O$, le même sel desséché à 200 degrés ;
$C^8H^2O^8 + (U^2O^2)O + (U^2O^2)O + 4HO$, tartrate uranique desséché à 150 degrés.

La même simplicité se trouve conservée si l'on veut considérer l'émétique comme un sel double, ainsi qu'on le faisait il y a quelques années, ou bien si l'on admet que l'hydrogène, dans les produits organiques et dans les acides minéraux, peut remplacer un métal ou un radical composé. Dans cette hypothèse on aurait :

$C^8H^6O^{12}$, acide tartrique cristallisé ;
$C^8(H^5K)O^{12}$, crème de tartre ;
$C^8(H^4K^2)O^{12}$, tartrate neutre de potasse ;
$C^8(H^4K, Sb^2O^2)O^{12}$, émétique desséché à 100 degrés ;
$C^8(H^2K, Sb^2O^2)O^{10}$, émétique desséché à 200 degrés ;
$C^8(H^2, U^2O^2, Sb^2O^2)O^{10}$, émétique uranique desséché à 200 degrés.

On voit que Sb^2O^2 et U^2O^2 remplacent, dans ces formules, 1 équivalent d'hydrogène ou de potassium. Cette manière d'envisager le protoxyde d'antimoine et l'oxyde uranique permet seule d'appliquer aux composés formés par ces oxydes les idées si générales et si fécondes de Davy et de Dulong ; ce n'est pas là un des moindres arguments à faire valoir en sa faveur.

Les autres composés, formés par le protoxyde d'antimoine, s'interprètent très-facilement à l'aide de cette même hypothèse. En supposant, en effet, l'existence de ce radical oxydé (Sb^2O^2) qu'on n'a pas isolé, qu'on n'isolera peut-être pas, parce que sa décomposition elle-même a lieu sous l'influence des corps qui peuvent enlever au protoxyde d'anti-

moine $(Sb^2O^2)O$ l'équivalent d'oxygène qui le constitue à l'état de base, la poudre d'Algaroth, dont la composition est représentée, d'après MM. Grouvelle et Malaguti, par la formule

$$2\,Sb^2O^3 + Sb^2Cl^3,$$

devient $Cl(Sb^2O^2)$. Ce chlorure *d'antimonyle* correspond au chlorure d'uranyle $Cl\,(U^2O^2)$.

Il est possible que les variations que présente la composition du kermès soient dues à l'existence d'un sulfure $S\,(Sb^2O^2)$ correspondant à la poudre d'Algaroth. On expliquerait ainsi quelques-uns des résultats qui ont été fournis par l'analyse de ce corps.

Enfin, il existé un troisième oxyde, le protoxyde de bismuth, qui paraît se comporter comme le peroxyde d'uranium et le protoxyde d'antimoine. On sait, en effet, que d'après les modifications qu'on a fait subir récemment au nombre qui représentait l'équivalent du bismuth, le protoxyde de ce métal doit être représenté par Bi^2O^3, l'azotate neutre cristallisé étant Bi^2O^3, AzO^5, 3HO. Il est vraisemblable qu'un examen attentif des composés formés par cet oxyde fournira de nouveaux arguments en faveur de cette manière d'envisager sa constitution.

En résumé, le peroxyde d'uranium, et probablement le protoxyde d'antimoine et le protoxyde de bismuth, diffèrent des autres oxydes à 3 équivalents d'oxygène, notamment de l'alumine, du sesquioxyde de chrome et du peroxyde de fer, par la faculté qu'ils possèdent de former, avec un seul équivalent d'acide, des sels doués des caractères des sels neutres, tandis que ces derniers oxydes exigent 3 équivalents d'un acide quelconque pour produire des sels jouissant des mêmes propriétés. Cette différence existe non-seulement pour les sels ordinaires, mais aussi pour les sels doubles; ainsi, tandis que l'alun à base de potasse est

$$SO^3, KO + 3SO^3, Al^2O^3 + 24\,HO,$$

le sulfate double de potasse et d'oxyde uranique est repré-

senté par la formule

$$SO^3, KO + SO^3, U^2O^3 + 2HO.$$

Quelle que soit l'interprétation que l'on donne à ces faits, qui ne sont plus contestables, ils mettent en défaut les lois générales de la composition des sels; je persiste à penser que ces lois ne peuvent être maintenues dans leur intégrité qu'autant qu'on admet l'existence des radicaux oxydés que j'ai été conduit à proposer dans ce travail et dans mes précédentes recherches sur l'uranium.

SUR LA RELATION QUI EXISTE ENTRE LE SENS DU COURANT ÉLECTRIQUE ET LES CONTRACTIONS MUSCULAIRES DUES A CE COURANT;

PAR MM. CH. MATTEUCCI ET A. LONGET.

(Lu à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 9 septembre 1844.)

PREMIER MÉMOIRE.

Les physiciens ont étudié, jusqu'à présent, l'action du courant électrique, *à direction différente*, spécialement sur les nerfs lombaires et sciatiques des animaux, c'est-à-dire sur des cordons nerveux qu'on appelle *mixtes*, parce qu'ils sont composés de filets dont les uns conduisent les impressions, et les autres, le principe de la contraction musculaire.

Cette étude commencée par Lehot, poursuivie par Bellingeri, Nobili, Marianini et Matteucci, a démontré que si, dans une portion de la longueur d'un nerf de cette double nature (encore adhérent ou non à l'axe cérébro-spinal), on fait passer *immédiatement* un *courant direct* ou dirigé du cerveau aux extrémités nerveuses, des contractions surviennent dans les muscles inférieurs, en fermant comme en ouvrant le circuit; et que les mêmes phé-

nomènes sont produits par un courant *inverse*, c'est-à-dire par celui qu'on dirige des extrémités du nerf vers l'encéphale.

Mais les auteurs précédents ont vu bientôt apparaître une autre période consistante, dans laquelle les contractions n'ont plus lieu que dans deux cas : 1° *au commencement du courant direct*; 2° *à l'interruption du courant inverse*.

Telle est l'unique loi générale, admise aujourd'hui, sur la relation du sens des courants électriques avec les contractions musculaires qu'ils excitent, en passant dans les nerfs des animaux vivants ou récemment tués.

La découverte fondamentale de Charles Bell sur les fonctions différentes des faisceaux de la moelle épinière et des racines des nerfs rachidiens, nous a conduits à rechercher si cette loi, établie par des expériences exécutées seulement sur des nerfs mixtes, serait applicable ou non à des parties du système nerveux dont l'action n'est que centrifuge, ou exclusivement motrice : c'est assez dire que nos recherches ont dû être d'abord dirigées sur les racines spinales antérieures et sur les faisceaux correspondants de la moelle épinière.

Dans ces recherches, il importe de soumettre toujours la même racine antérieure au même courant;

D'employer celui-ci d'abord tellement faible qu'il donne à peine lieu à des contractions;

De ne pas s'arrêter aux premiers phénomènes, qui à cause de la trop grande excitabilité de la racine, ne sont jamais bien nets, mais de continuer l'usage du même courant jusqu'à ce qu'un effet durable et constant apparaisse;

D'opérer sur les racines lombaires, parce qu'elles offrent plus de longueur, et permettent plus facilement d'éviter les dérivations de courants sur les parties voisines;

De bien étancher le sang et d'enlever l'humidité qui entoure la racine sur laquelle on agit;

D'isoler celle-ci à l'aide d'une languette de taffetas vernis

ou d'un fil de soie qui l'étreigne et serve à la soulever sans tiraillement;

D'isoler surtout la pile avec le plus grand soin (1), ce dont on s'assure en touchant séparément le nerf avec l'un ou l'autre réophore : sans cette dernière précaution, il serait impossible de connaître la direction du courant dans la racine, et les résultats seraient équivoques.

Ajoutons encore que, dans ces expériences délicates, si l'on augmente subitement le nombre des couples, ou si l'on fait passer le courant dans une plus grande longueur de la racine, on pourra voir réapparaître *momentanément* un peu de confusion dans les phénomènes, c'est-à-dire des contractions musculaires en ouvrant et en fermant le circuit, quelle que soit la direction du courant; mais le résultat que nous allons faire connaître ne tardera point à se reproduire avec la plus grande netteté.

La racine spinale antérieure a été soumise aux courants *direct* et *inverse*, dans les quatre conditions suivantes : la racine antérieure et la postérieure correspondante étant intactes; l'une et l'autre divisées; la postérieure intacte et l'antérieure divisée; la postérieure divisée et l'antérieure intacte.

Dans tous ces cas, les contractions du muscle ou des muscles animés par la racine antérieure sur laquelle on agit se manifestent d'abord confusément au commencement et à la fin du courant, quelle que soit sa direction; mais, après un certain temps (un peu plus long si la racine antérieure adhère encore à la moelle), les effets deviennent nets et durables : *les contractions n'ont plus lieu qu'au commencement du courant inverse et à l'interruption du courant direct.*

---

(1) Nous avons fait usage d'une pile à auges, chargée avec de l'eau acidulée à l'aide de l'acide nitrique : cette pile est commode, parce qu'elle permet de varier le nombre de couples autant de fois qu'on le veut pendant la durée de chaque expérience.

Cette complète opposition avec ce qu'on observe sur les nerfs mixtes (le sciatique par exemple, *ou le nerf rachidien pris immédiatement au-dessous du ganglion intervertébral*), nous a engagés à répéter les expériences un grand nombre de fois sur divers animaux : leurs résultats, constatés chez le cheval, le chien, le lapin et la grenouille, ont été invariables.

Mais, pour les reproduire avec certitude chez la grenouille, il est indispensable (à cause du peu de longueur des racines, de l'extrême facilité avec laquelle l'excitation galvanique se transmet au delà du ganglion intervertébral, et par conséquent au nerf rachidien mixte) de prendre certaines précautions qui, quoique bien simples, ne se sont révélées à nous qu'après des essais longtemps réitérés. Après avoir séparé la moelle de l'encéphale et ouvert le rachis du côté de la cavité abdominale, on glisse des languettes de taffetas vernis au-dessous des racines lombaires antérieures laissées adhérentes à une suffisante longueur de la moelle épinière; puis, ayant coupé tous les nerfs lombaires du côté opposé à celui de l'expérience, on applique l'extrémité d'un réophore sur la partie antérieure de la moelle, et l'extrémité de l'autre sur un point de la racine antérieure assez rapproché de cet organe : dans ce cas, les effets se manifestent bientôt d'une manière aussi tranchée que chez le chien, c'est-à-dire que les contractions du membre abdominal ne s'observent que dans deux cas, au commencement du courant inverse et à l'interruption du courant direct. Mais si, appliquant les deux réophores sur la racine antérieure elle-même, vous vous rapprochez du ganglion intervertébral, et que l'excitation soit transmise au nerf mixte situé immédiatement au-dessous de ce ganglion, vous verrez les phénomènes se renvérser et apparaître tels qu'ils ont lieu avec les nerfs qui n'ont pas une action exclusivement centrifuge, comme les racines antérieures.

Un fait digne de remarque, c'est qu'en continuant à faire passer un courant dans les racines antérieures divisées (chez le cheval, le chien, etc.), on voit les contractions musculaires, excitées par le courant inverse qui commence, persister beaucoup plus longtemps que celles dues au courant direct qui cesse.

Arrivons à l'influence du courant sur les faisceaux blancs antérieurs et latéraux de la moelle épinière.

Après avoir coupé transversalement la moelle au niveau de la douzième vertèbre dorsale, et incisé la dure-mère qui revêtait son bout caudal, nous avons divisé et écarté toutes les racines antérieures et postérieures au niveau de la longueur des faisceaux antérieurs sur laquelle nous nous proposions d'agir; et, les ayant dépouillés de la pie-mère dans les points où devaient être appliquées les extrémités des réophores, nous avons constaté que les contractions survenaient (après quelques instants ou après l'extinction de toute *action reflexe*) dans le train postérieur de l'animal (chien), seulement au commencement du courant inverse, et à l'interruption du courant direct, c'est-à-dire comme avec les racines antérieures.

Quant aux faisceaux latéraux, ils réagissent avec les courants *direct* et *inverse* à la manière des antérieurs, en occasionnant toutefois des secousses convulsives moins persistantes et moins énergiques.

Nos expériences sur les faisceaux antérieurs de la moelle ont été souvent reproduites non-seulement sur des chiens, mais encore sur des lapins, des grenouilles, et enfin sur une couleuvre à collier (*Coluber natrix*).

Si les phénomènes que nous venons de faire connaître sont de nature à éveiller l'attention du physicien, ils peuvent aussi recevoir du physiologiste des applications utiles, et lui servir à appuyer d'arguments nouveaux la distinction, dans le système nerveux, des agents de la sensibilité de ceux du mouvement.

NOTE SUR L'HYPOTHÈSE DES COURANTS ÉLECTRIQUES DANS LES NERFS ;

PAR MM. CH. MATTEUCCI ET A. LONGET.

Dans des expériences antérieures, n'ayant jamais pu constater, à l'aide du galvanomètre, l'existence de courants électriques dans l'encéphale, la moelle épinière ou dans les nerfs du chien, du lapin et de la grenouille, nous avons voulu tenter un nouvel essai sur un animal d'une grande stature (cheval), espérant ainsi nous placer dans les conditions les plus favorables à ce genre de recherches.

Le galvanomètre dont nous avons fait usage dans ces nouvelles expériences, construit par Rumkorff, était d'une extrême sensibilité : le fil conducteur, décrivant deux mille cinq cents tours, était muni, à chacune de ses extrémités, d'une *lame de platine*, fixée sur un manche d'ivoire et vernie de manière à ne laisser découvert qu'un centimètre carré de sa surface. L'aiguille faisait une oscillation en soixante-dix secondes.

Avant leur application aux parties nerveuses, les deux lames de platine ont été immergées dans l'eau de fontaine pendant fort longtemps et jusqu'à ce que les signes de courant, qui s'observent toujours lors des premières immersions, eussent complétement disparu.

Ces précautions étant prises, et le cheval renversé vivant sur une table, son nerf sciatique fut isolé des muscles voisins (à l'aide de taffetas vernis), dans une longueur de 20 à 30 centimètres, essuyé avec soin et laissé en communication avec l'axe cérébro-spinal.

Après s'être encore assuré que l'aiguille restait constamment à zéro, quoiqu'on retirât de l'eau et replongeât alternativement dans ce liquide l'une ou l'autre lame de platine, on mit ces lames en contact d'abord avec la surface du sciatique, puis, après l'ablation du névrilème, avec différents points de l'épaisseur de ce nerf si volumineux.

L'intervalle de dérivation, c'est-à-dire la distance comprise entre les deux lames, étant d'abord de 3 à 4 centimètres, tantôt l'aiguille se maintint à zéro, tantôt elle dévia de quelques degrés pour revenir bientôt à zéro : cet intervalle ayant été brusquement porté jusqu'à 15 centimètres, la déviation aurait dû être notablement augmentée, dans le même sens, si des courants électriques existaient dans les nerfs. Il n'en fut rien : ou bien l'aiguille ne dévia pas d'un plus grand nombre de degrés que dans le cas précédent, et encore sa déviation ne fut-elle que momentanée, ou bien celle-ci manqua entièrement.

Il importe de rappeler que, pendant la durée de ces expériences, par suite de la douleur que volontairement on excitait chez l'animal, son train postérieur était le siége d'efforts énergiques et répétés, et que, par conséquent, les extrémités du galvanomètre ont été mises en rapport avec le nerf sciatique, au moment même où il transmettait l'influence excitatrice aux muscles de la cuisse et de la jambe.

Si, en variant nos essais, nous avons vu quelquefois survenir une déviation assez sensible de l'aiguille, il est important de noter *que cette déviation n'a pas changé de sens, quoiqu'on intervertît les contacts;* que, d'ailleurs, elle a lieu toutes les fois que l'on ne touche pas *simultanément* le nerf avec les deux lames du galvanomètre. Au moment où l'on plonge ces lames successivement dans l'eau, on obtient aussi des déviations qui ne diffèrent pas de celles qu'on observe en implantant les extrémités de l'instrument dans le nerf lui-même.

En ayant égard à l'extrême sensibilité de notre galvanomètre, aux conditions favorables de l'expérience et aux précautions que nous avons prises, nous croyons être autorisés à conclure qu'il n'existe aucune trace de courants électriques dans les nerfs des animaux vivants, appréciable à l'aide des instruments que l'on possède aujourd'hui. Du reste, nos travaux antérieurs nous avaient déjà amenés à la même conclusion.

RECHERCHES

SUR

L'ÉLASTICITÉ;

Par M. G. WERTHEIM, D.-M.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 8 mai 1843.)

DEUXIÈME MÉMOIRE.

De l'élasticité et de la cohésion des alliages.

Malgré leur fréquent emploi dans les arts, les alliages n'ont pas encore été étudiés jusqu'ici par rapport à leur élasticité. Deux alliages seulement, le laiton et le métal de cloche, ont été soumis à l'expérience : le premier, par Tredgold, Ardant et Savart; l'autre, par Tredgold et Bevan.

La cohésion des alliages, au contraire, a été l'objet d'un grand nombre de recherches expérimentales, surtout de la part de Musschembroek et de Karmarsch; mais ce genre d'expériences ne donne pas, comme on sait, des résultats assez constants pour pouvoir conduire à la connaissance d'aucune loi. Le rapport qui doit exister entre les propriétés mécaniques des alliages et entre leur composition chimique, est donc tout à fait inconnu. C'est de la recherche de ce rapport que je m'occuperai dans ce Mémoire.

Dans mon premier travail j'ai examiné les coefficients d'élasticité, les vitesses du son, les limites d'élasticité, les allongements maxima et les forces de cohésion des métaux

simples, et j'ai essayé d'établir un rapport général entre les coefficients d'élasticité et les distances des molécules. Les mêmes expériences, au moyen des mêmes méthodes, ont été répétées sur les alliages; seulement, m'étant déjà assuré que les vibrations longitudinales et transversales donnent le même coefficient d'élasticité, j'ai pu me servir de celle de ces deux espèces de vibrations à laquelle les dimensions de la verge soumise à l'expérience se prêtaient le mieux.

J'ai préparé les alliages en partie avec les métaux purs qui avaient servi à mes premières expériences, et en partie avec les métaux les plus purs du commerce. Ces métaux, mêlés d'abord en poudre, furent brassés à plusieurs reprises pendant leur fusion, puis coulés dans une lingotière en fonte de 50 centimètres de longueur; cette lingotière a dû être chauffée quelquefois jusqu'au rouge, pour pouvoir couler des verges assez longues, de 5 millimètres seulement de diamètre, telles qu'elles étaient requises dans ces expériences; puis les alliages non ductiles furent exactement calibrés à la lime pour être soumis à l'expérience au moyen des vibrations transversales et à la rupture; les métaux ductiles furent étirés à la filière jusqu'à la longueur de 1 mètre, et ensuite examinés au moyen des vibrations longitudinales et au moyen de l'extension continuée jusqu'à la rupture. Ainsi le coefficient d'élasticité et la vitesse du son furent trouvés, sur chaque alliage, au moins au moyen d'une méthode; et, en outre, la limite d'élasticité, l'allongement maximum et la ténacité furent déterminés sur la plupart d'entre eux.

La densité a été prise d'abord sur chaque alliage dans le même état dans lequel il servit à la détermination du coefficient d'élasticité. J'ai été obligé de faire l'analyse chimique de tous les alliages, quoique je les eusse pour la plupart composés avec des poids relatifs des métaux constituants, qui étaient dans les rapports de leurs poids atomiques, ou des multiples les plus simples de ces poids. Mais ces rapports

furent bien souvent altérés par leur inégale oxydation, ou par la volatilisation partielle d'un des composants, qui eut lieu malgré les précautions employées; j'ai donc dû souvent modifier leur formule rationnelle selon les résultats de l'analyse. Souvent j'ai répété l'analyse sur les deux bouts d'une même verge pour me convaincre de l'égalité de l'alliage; cela est surtout nécessaire pour les verges coulées, dans la composition desquelles entrent des métaux de poids spécifiques très-différents. En effet, j'ai été obligé de rejeter un assez grand nombre de verges, qui offraient de trop grandes différences de composition sur leurs deux bouts. Cette non-homogénéité se trahissait du reste, pour la plupart déjà, par l'inégalité de couleur et de malléabilité.

Quant aux alliages dans lesquels entrent des métaux précieux, je ne les ai pu faire que rarement dans des simples rapports atomiques; car ne les pouvant pas préparer en assez grande masse pour être coulés, j'ai dû avoir égard surtout à obtenir un alliage ductile. Outre ces alliages d'un intérêt théorique, j'ai encore examiné les principaux alliages employés dans les arts, tels que le laiton, le tombac, le métal des tam-tams trempé et non trempé, le packfong, l'alliage des types, etc. Voici maintenant les résultats de ces expériences.

Les notations employées ont les mêmes significations que dans le précédent Mémoire.

A. ALLIAGES BINAIRES.

I. PLOMB ET ÉTAIN.

1. $Pb_{16}Sn_{13}$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	68,42	68,50
Étain....	31,58	31,50

$d = 10,073$ $\varepsilon = 2,054$
$l' = 1000$ $s = 161$ $n' = 795$ $q = 2495,7$ $v = 4,786$

P	L'	L	$a + a'$
0,0	"	839,79	"
0,2	842,14	841,98	2,798
0,3	850,27	850,08	12,474
0,4	858,47	858,02	22,232
0,5	872,41	871,75	40,003

$P_l < 0,2$ $A = 0,552$ $t = 0,93$

2. Pb Sn (soudure des plombiers).

	Calcul.	Analyses I.	Analyses II.	Moyenne.
Plomb...	63,77	63,76	65,02	64,39
Étain....	36,23	36,24	34,98	35,61

$d = 9,408$ $\varepsilon = 2,324$
$l' = 1000$ $s = 145,5$ $n' = 879,7$ $q = 2969$ $v = 5,295$

P	L'	$a + a'$
0,00	853,99	"
0,02	858,26	4,996
0,68	1444,42	690,803
1,09	1553,02	817,865

$P_l < 0,2$ $A = 2,077$ $t = 2,46$

3. Pb_3Sn_7.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	43,01	43,42
Étain....	56,99	56,58

$d = 8,750$ $\varepsilon = 1,963$
$l' = 1000$ $s = 129$ $n' = 992,2$ $q = 3512,6$ $v = 5,973$

P	L'	L	$a + a'$
0,0	"	768,56	"
0,2	771,11	771,00	3,318
0,4	778,85	778,54	13,389
0,6	839,27	838,84	92,006

$P_l < 0,1$ $A = 1,591$ $t = 2,07$

4. Pb_2Sn_7.

	Calcul.	Analyses I.	Analyses II.	Moyenne.
Plomb...	33,47	34,73	31,23	32,98
Étain....	66,53	65,27	68,77	67,02

$d = 8,378$ $\varepsilon = 2,190$
$l' = 1000$ $s = 123$ $n' = 1040,7$ $q = 3700,2$ $v = 6,265$

P	L'	L	$a + a'$
"	"	821,10	"
0,2	822,42	822,33	1,607
0,4	826,36	826,02	6,406
0,6	838,64	838,13	21,361

$P_l < 0,2$ $A = 0,340$ $t = 1,07$

II. PLOMB ET BISMUTH.

1. $Pb_{12}Bi_7$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	62,52	62,44
Bismuth.	37,48	37,56

$d = 11,037$ $\varepsilon = 1,972$
$l' = 1000$ $s = 191$ $n' = 670$ $q = 2021$ $v = 4,034$

P	L'	L	$a + a'$
0,0	"	790,78	"
0,2	791,24	791,12	0,574
0,4	792,03	791,66	1,561
0,6	793,35	792,92	3,209
0,8	802,90	802,35	15,135

$P_l < 0,2$ $A = 0,262$ $t = 1,52$

2. PbBi.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	49,32	48,60
Bismuth..	50,68	51,40

$d = 10,790$ $\varepsilon = 1,109$
$l' = 970$ $s = 174,5$ $n' = 733,5$ $q = 2367,3$ $v = 4,415$

P	L'	L	$a + a'$
0,0	"	844,69	"
0,1	844,74	844,40	0,059
0,2	846,24	845,82	1,835
0,4	849,56	848,87	5,765
0,6	958,47	957,21	134,697

$P_l = 0,1$ $A = 0,440$ $t = 1,79$

3. $PbBi_2$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	32,73	35,45
Bismuth.	67,27	64,55

$d = 10,403$ $\varepsilon = 2,405$
$l = 265$ $N = 16,332$ $n = 15,675$ $q = 2837,7$ $v = 4,923$
$A = 0,025$ $t = 5,22$

III. PLOMB ET ANTIMOINE.

1. $Pb_2 Sb$.

Alliage des caractères d'imprimerie, selon M. Berthier.

	Calcul.	Analyse.
Plomb	76,25	74,27
Antimoine..	23,75	25,73

$d = 10,101$ $\varepsilon = 4,761$
$l = 322$ $N = 13,685$ $n = 18,706$ $q = 2183$ $v = 4,382$
$t = 1,87$

2. $Pb Sb$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	61,60	64,51
Antimoine...	38,39	35,49

$d = 10,064$ $\varepsilon = 2,325$
$l = 253$ $N = 15,850$ $n = 16,151$ $q = 2592$ $v = 4,784$
$t = 5,59$

3. $Pb Sb_2$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	44,52	43,63
Antimoine...	55,48	56,37

$d = 8,946$ $\varepsilon = 2,494$
$l = 162$ $N = 5,107$ $n = 50,127$ $q = 3242$ $v = 5,674$

4. $Pb Sb_3$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb......	34,86	34,99
Antimoine..	65,14	65,01

$d = 8,499$ $\varepsilon = 2,498$
$l = 166$ $N = 4,996$ $n = 51,240$ $q = 3536$ $v = 6,080$

IV. PLOMB ET OR.

$Pb_{20} Au$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb...	95,42	95,56
Or......	4,58	4,44

$d = 11,301$ $\varepsilon = 0,778$
$l = 185$ $N = 28,953$ $n = 8,842$ $q = 2227,8$ $v = 4,185$
$A = 0,058$ $t = 4,74$

V. PLOMB ET ARGENT.

Pb_8Ag_2.

	Calcul.	Analyse.
Plomb......	74,18	73,64
Argent......	25,82	26,36

$d = 10{,}743$ $\varepsilon = 0{,}614$
$l = 150$ $N = 19{,}950$ $n = 12{,}832$ $q = 3095$ $v = 5{,}060$

VI. PLOMB ET PLATINE.

1. $Pb_{85}Pt$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb......	98,92	98,88
Platine.....	1,08	1,12

$d = 11{,}473$ $\varepsilon = 1{,}209$
$l = 1000$ $s = 169$ $n' = 757{,}4$ $q = 2684$ $v = 4{,}560$
$P_l = 0{,}4$ à $0{,}6$ $A = 0{,}026$ $t = 1{,}65$

2. Pb_6Pt.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	86,30	87,08
Platine......	13,70	12,92

$d = 12{,}207$ $\varepsilon = 2{,}489$
$l = 177$ $N = 7{,}288$ $n = 35{,}126$ $q = 3107{,}5$ $v = 4{,}756$

VII. PLOMB ET ZINC.

1. Pb_8Zc.

	Calcul.	Analyse.
Plomb......	95,06	95,15
Zinc........	4,94	4,85

$d = 11{,}199$ $\varepsilon = 4{,}762$
$l = 334{,}5$ $N = 15{,}689$ $n = 16{,}317$ $q = 2144$ $v = 4{,}125$
$A = 0{,}069$ $t = 2{,}75$

2. Pb_4Zc.

	Calcul	Analyses I.	II.	III.	Moyenne.
Plomb..	92,77	92,21	90,87	91,94	91,91
Zinc....	7,23	7,09	9,13	8,06	8,09

Cet alliage n'était pas tout à fait pur, il contenait en outre 1,35 pour 100 d'étain.

$d = 11{,}172$ $\varepsilon = 1{,}579$

$l' = 1000$ $s = 17{,}3$ $n' = 739{,}9$ $q = 2493$ $v = 4{,}454$

P	L′	L	$a + a'$
"	"	777,73	"
0,2	777,90	777,77	0,218
0,4	778,04	777,77	0,398
0,6	778,27	777,96	0,693
0,8	778,93	778,44	1,543
1,0	784,89	784,33	9,206

$P_l = 0{,}1$ $A = 0{,}060$ $t = 2{,}02$

3. Pb_2Zc.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	86,50	87,90
Zinc........	13,50	12,10

$d = 11{,}130$ $\varepsilon = 1{,}445$

$l' = 1000$ $s = 162$ $n' = 790$ $q = 2833{,}3$ $v = 4{,}756$

P	L′	L	$a + a'$
0,0	"	793,49	"
0,2	793,63	793,50	0,176
0,4	793,89	793,68	0,503
0,6	794,12	793,81	0,794
0,8	794,33	793,99	1,058
1,0	794,97	794,49	1,864
1,5	815,31	814,50	28,707

$P_l = 0{,}2$ $A = 0{,}060$ $t = 2{,}02$

4. PbZc.

	Calcul.	Analyse.
Plomb......	76,25	74,72
Zinc	23,75	25,28

$d = 9{,}430$ $\varepsilon = 2{,}570$

$l = 282$ $N = 13{,}865$ $n = 18{,}464$ $q = 4007$ $v = 6{,}145$

$t = 3{,}47$

5. Pb_2Zc_3.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	68,15	67,88
Zinc	31,85	32,12

$d = 9{,}043$ $\varepsilon = 2{,}549$
$l = 287$ $N = 10{,}962$ $n = 23{,}353$ $q = 6647$ $v = 8{,}081$
$t = 3{,}40$

6. $PbZc_5$.

	Calcul.	Analyse
Plomb.......	39,10	40,88
Zinc.........	60,90	59,12

$d = 8{,}397$ $\varepsilon = 1{,}132$
$l = 105$ $N = 3{,}335$ $n = 76{,}762$ $q = 6108$ $v = 8{,}039$

7. $PbZc_{10}$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	24,30	24,31
Zinc.........	75,70	75,69

$d = 7{,}910$ $\varepsilon = 2{,}556$
$l = 262$ $N = 8{,}137$ $n = 31{,}460$ $q = 7352$ $v = 9{,}088$
$A = 0{,}004$ $t = 4{,}4$

VIII. PLOMB ET CUIVRE.

Pb_5Cu.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.......	94,24	94,21
Cuivre.......	5,76	5,79

Cet alliage contenait encore 1,70 pour 100 d'étain provenant de l'impureté du plomb que j'ai cru pouvoir négliger.

$d = 11{,}165$ $\varepsilon = 1{,}224$
$l = 185$ $N = 18{,}777$ $n = 13{,}634$ $q = 2112{,}7$ $v = 4{,}100$
$A = 0{,}043$ $t = 2{,}13$

IX. ÉTAIN ET BISMUTH.

1. Sn_9Bi_{10}.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	33,22	33,23
Bismuth ...	66,78	66,77

$d = 8{,}685$ $\varepsilon = 2{,}559$
$l = 254$ $N = 11{,}423$ $n = 22{,}410$ $q = 3610{,}5$ $v = 6{,}078$
$A = 0{,}028$ $t = 8{,}19$

2. Sn_2Bi_4.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	29,31	29,91
Bismuth...	70,69	70,09

$d=8,890$ $\varepsilon=2,501$
$l=253$ $N=13,147$ $n=19,472$ $q=2874,5$ $v=5,360$
$A=0,015$ $t=6,63$

X. ÉTAIN ET ANTIMOINE.

1. Sn_4Sb.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	21,52	20,75
Antimoine.	78,48	79,25

$d=7,211$ $\varepsilon=2,592$
$l=413$ $N=25,707$ $n=9,958$ $q=4033$ $v=7,050$
$t=8,86$

2. Sn_8Sb_5.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	59,33	59,52
Antimoine.	40,67	40,48

$d=7,052$ $\varepsilon=2,504$
$l=344$ $N=16,927$ $n=15,124$ $q=4695,5$ $v=7,692$
$A=0,010$ $t=7,82$

3. Sn_3Sb_2.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	57,76	56,60
Antimoine.	42,23	43,40

$d=7,007$ $\varepsilon=2,512$
$l=215$ $N=6,260$ $n=40,895$ $q=5168$ $v=8,096$

Cet alliage est trop cassant pour pouvoir être soumis à l'extension.

XI. ÉTAIN ET ARGENT.

$Sn_{14}Ag$.

	Calcul.	Analyse.
Étain	93,84	93,66
Argent.....	6,16	6,34

$d=7,494$ $\varepsilon=0,815$
$l=116$ $N=6,308$ $n=40,584$ $q=4377$ $v=7,204$
$t=4,31$

XII. ÉTAIN ET ZINC.

1. Sn_2Zc.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	78,48	77,11
Zinc.......	21,52	22,89

$d = 7,366$ $\varepsilon = 2,090$
$l' = 1000$ $s = 96$ $n' = 1330$ $q = 5336,4$ $v = 8,023$
$P_l = 0,2$ $A = 0,246$ $t = 5,78$

2. Sn_3Zc_2.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	73,23	74,31
Zinc	26,77	25,69

$d = 7,255$ $\varepsilon = 1,602$
$l' = 1000$ $s = 90$ $n' = 1422$ $q = 5982$ $v = 8,560$
$P_l < 0,2$ $A = 0,252$ $t = 5,00$

3. SnZc.

	Calcul.	Analyses I.	Analyses II.	Moyenne.
Étain...	64,58	63,21	63,58	63,40
Zinc....	35,42	36,79	36,42	36,60

$d = 7,143$ $\varepsilon = 1,847$
$l' = 1000$ $s = 86$ $n' = 1488,4$ $q = 6453$ $v = 8,959$
$P_l = 0,2$ à $0,5$ $A = 0,036$ $t = 4,68$

4. Sn_8Zc_7.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	43,90	43,51
Zinc.......	56,10	56,49

$d = 7,193$ $\varepsilon = 1,436$
$l = 187$ $N = 7,278$ $N = 35,175$ $q = 7113$ $v = 9,376$
$P_l = 0,3$ à $0,5$ $A = 0,124$ $t = 2,44$

5. $SnZc_3$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	37,81	38,47
Zinc.......	62,19	61,53

$d = 6,746$ $\varepsilon = 2,522$
$l = 346$ $N = 13,725$ $n = 18,652$ $q = 6976$ $v = 9,525$
$P_l = 0,2$ $A = 0,082$ $t = 4,32$

6. $SnZc_5$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	26,73	26,08
Zinc.......	73,27	73,92

$d = 6{,}957$ $\varepsilon = 1{,}970$
$l' = 853$ $s = 68$ $n' = 1882$ $q = 7314$ $v = 9{,}665$
$P_l = 0{,}4$ $A = 0{,}023$ $t = 7{,}52$

XIII. ÉTAIN ET PLATINE.

$Sn_{50}Pt$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	96,75	96,77
Platine.....	3,25	3,23

$d = 7{,}578$ $\varepsilon = 2{,}481$
$l = 185$ $N = 4{,}814$ $n = 53{,}177$ $q = 5309$ $v = 7{,}890$
$t = 4{,}75$

XIV. ÉTAIN ET CUIVRE.

1. Sn_5Cu_6.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	60,76	61,07
Cuivre.....	39,23	38,93

$d = 8{,}332$ $\varepsilon = 2{,}709$
$l = 198$ $N = 4{,}936$ $n = 51{,}863$ $q = 6113$ $v = 8{,}074$

2. $SnCu_2$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	48,16	47,90
Cuivre.....	51,84	52,10

$d = 8{,}531$ $\varepsilon = 2{,}518$
$l = 187{,}5$ $N = 4{,}139$ $n = 61{,}85$ $q = 8280$ $v = 9{,}287$

3. $SnCu_7$.

Métal des tam-tams.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	20,97	21,62
Cuivre.....	79,03	78,38

a, non trempé.

$d = 8{,}813$ $\varepsilon = 2{,}258$
$l = 367$ $N = 16{,}541$ $n = 15{,}476$ $q = 9784$ $v = 9{,}932$

b, trempé.

$d = 8,686$ $\varepsilon = 2,274$
$l = 135$ $N = 2,484$ $n = 103,06$ $q = 7716$ $v = 8,884$

4. $SnCu_{22}$.

Espèce de bronze à canon.

	Calcul.	Analyse.
Étain.....	7,79	7,87
Cuivre....	92,21	92,13

Cet alliage a été trop chauffé, de sorte que la verge coulée offrait beaucoup d'endroits défectueux; ces nombres sont donc probablement inexacts.

a, non trempé.

$d = 8,738$ $\varepsilon = 2,274$
$l = 282$ $N = 10,603$ $n = 24,144$ $q = 8115$ $v = 9,085$

b, trempé.

$d = 8,537$ $\varepsilon = 2,300$
$l = 163,5$ $N = 3,823$ $n = 66,963$ $q = 6734$ $v = 8,372$

XV. ÉTAIN ET FER.

1. $Sn_{20}Fe$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	97,70	97,78
Fer.......	2,30	2,22

$d = 7,266$ $\varepsilon = 1,020$
$l = 300$ $N = 31,458$ $n = 8,138$ $q = 4881$ $v = 7,726$

2. $Sn_{11}Fe$.

	Calcul.	Analyse.
Étain.....	95,98	96,03
Fer........	4,02	3,97

$d = 7,418$ $\varepsilon = 1,426$
$l' = 884$ $s = 88$ $n' = 1454,5$ $q = 5001$ $v = 7,740$
$t = 2,4$

XVI. ARGENT ET PALLADIUM.

$Ag_2 Pd_3$.

Alliage employé par les dentistes.

	Calcul.	Analyse.
Argent.....	40,36	38,10
Palladium..	59,64	61,90

$d = 10,903$ $\varepsilon = 0,527$
$l = 115$ $N = 7,655$ $n = 33,442$ $q = 10003$ $v = 9,029$

P	L'	L	a	a'	q
5,73	"	790,35	"	"	"
11,74	790,79	790,35	0,557	"	10292
14,33	791,02	790,35	0,848	"	10146
17,20	791,22	790,35	1,108	"	10420
20,07	791,43	790,37	1,341	0,025	10685
22,94	791,70	790,42	1,619	0,088	10623
28,67	792,30	790,53	2,239	0,228	10244
34,40	792,89	790,76	2,693	0,519	10644
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					10654
Vitesse du son. .					9,222

$P_l = 20$ à 23 $A = 0,04$ $t = 50,46$

XVII. ARGENT ET CUIVRE.

1. $Ag_5 Cu$.

Argent monnayé français refondu et étiré à la filière.

	Calcul.	Composition connue.
Argent ..	89,52	90,00
Cuivre. ..	10,48	10,00

$d = 10,121$ $\varepsilon = 0,370$
$l = 119$ $N = 11,898$ $n = 21,516$ $q = 8913,4$ $v = 8,846$
$t = 44,05$

2. $Ag Cu$.

	Calcul.	Analyse.
Argent.	63,07	61,72
Cuivre......	36,93	38,28

$d = 9{,}603$ $\varepsilon = 0{,}391$
$l = 121$ $N = 11{,}557$ $n = 22{,}151$ $q = 8590$ $v = 8{,}915$

P	L′	L	a	a′	q
5	"	771,22	"	"	"
8	771,52	771,22	0,388	"	"
12	771,76	771,22	0,700	"	"
15	772,15	771,23	1,192	0,013	8386
21	772,70	771,25	1,879	0,039	8513
25	773,20	771,30	2,463	0,104	8121
30	773,64	771,41	2,890	0,246	8649
42	775,28	771,96	4,303	0,959	8598
50	776,73	772,55	5,418	1,724	8306
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					8429
Vitesse du son...					8,831

$P_l = 21$ à 25 $A = 0{,}002$ $t = 51{,}97$

XVIII. OR ET PLATINE.

Au_7Pt_2.

	Calcul.	Analyse.
Or.......	77,91	77,87
Platine...	22,09	22,13

$d = 18{,}650$ $\varepsilon = 0{,}300$
$l = 191$ $N = 48{,}88$ $n = 5{,}237$ $q = 9844$ $v = 6{,}848$
$t = 7{,}12$

XIX. OR ET FER.

$Au_{19}Fe_2$.

	Calcul.	Analyse.
Or.......	97,21	97,22
Fer.	2,79	2,78

$d = 18{,}842$ $\varepsilon = 0{,}271$
$l = 119$ $N = 22{,}057$ $n = 11{,}606$ $q = 9024$ $v = 6{,}524$
$A = 0{,}016$ $t = 20{,}41$

XX. ZINC ET CUIVRE.

1. $Zc_{13}Cu_4$.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	76,81	76,80
Cuivre....	23,19	23,20

$d = 7,301$ $\varepsilon = 3,483$
$l = 353$ $N = 10,192$ $n = 25,118$ $q = 7678,6$ $v = 9,667$
$t = 4,10$

2. Zc Cu.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	50,47	50,07
Cuivre ...	49,53	49,93

$d = 8,265$ $\varepsilon = 2,415$
$l = 481$ $N = 31,207$ $n = 8,203$ $q = 8774$ $v = 9,712$
$t = 18,68$

3. Zc_8Cu_4.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	43,32	42,99
Cuivre....	56,68	57,01

$d = 8,310$ $\varepsilon = 1,785$
$l = 208$ $N = 6,764$ $n = 37,848$ $q = 9105$ $v = 9,867$
$t = 36,8$

4. $Zc Cu_2$.

a, laiton pur.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	33,75	33,20
Cuivre...	66,25	66,80

$d = 8,606$ $\varepsilon = 1,209$
$l = 386$ $N = 33,118$ $n = 7,730$ $q = 10163$ $v = 10,244$

P	L′	L	*a*	*q*
0	"	713,96	"	"
20	715,65	714,04	2,255	8870
30	677,14	674,47	3,959	7578
40	590,25	587,64	4,441	9006
50	591,08	587,71	5,734	8720
Moy. des coefficients d'élast. d'apr. l'allong.				8543
Vitesse du son...				9,392

$P_l = 15$ $t = 60,20$

b, tombac du commerce.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	33,75	33,35
Cuivre...	66,25	66,65

$d = 8,655$ $\varepsilon = 0,768$

$l = 214$ $N = 15,292$ $n = 16,740$ $q = 11218$ $v = 10,732$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
10,8	819,71	819,04	0,817	"	13208
16,2	820,27	819,04	1,501	"	10796
25,4	860,30	857,97	2,715	47,46	9352
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					11119
Vitesse du son...					10,684

$P_l = 16$ à 20 $A = 0,140$ $t = 32,5$

5. Zc_3Cu_{17}.

Fil en laiton de Berlin.

	Calculé.	Trouvé.
Zinc.....	32,41	32,35
Cuivre...	67,59	67,65
Étain....	"	trace.

$d = 8,427$ $\varepsilon = 0,213$

$l = 107$ $N = 14,533$ $n = 17,615$ $q = 9823$ $v = 10,177$

P	L′	L 5 kil.	*a*	*a′*	*q*
10	815,36	814 93	0,527	"	9476
20	816,31	814,94	1,681	0,012	8923
30	817,41	815,25	2,650	0,393	9433
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement					9277
Vitesse du son...					9,890

$P = 25$ $A = 0,002$ $t = 65,1$

6. Zc_2Cu_{11}.

	Calcul.	Analyse.
Zinc......	15,63	15,79
Cuivre....	84,37	84,21

$d = 8{,}653$ $\varepsilon = 1{,}284$
$l' = 1000$ $s = 75$ $n' = 1706$ $q = 10290$ $v = 10{,}270$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
0	"	731,12	"	"	"
2	731,28	731,12	0,219	"	9139
4	731,42	731,12	0,410	"	9748
6	731,70	731,17	0,725	0,068	8277
10	731,92	731,16	1,039	0,054	9620
20	732,78	731,18	2,188	0,082	9139
30	733,39	731,18	3,023	0,082	9925
40	734,25	731,30	4,035	0,246	9913
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					9394
Vitesse du son...					9,812

$P_l = 10$ à 20 $A = 0{,}003$ $t = 48{,}3$

7. $ZcCu_6$.

Espèce de similor.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.....	14,52	14,96
Cuivre...	85,48	85,04

$d = 8{,}636$ $\varepsilon = 1{,}494$
$l' = 1002$ $s = 77$ $n' = 1663$ $q = 9778$ $v = 10{,}031$

P	L′	L	*a*	*a′*	*q*
5	797,52	796,87	0,815	"	"
10	797,91	796,89	1,251	"	7995
15	798,22	796,90	1,656	"	9056
20	798,71	796,86	2,321	"	8615
25	799,12	796,86	2,836	"	8815
30	799,60	796,86	3,438	"	8725
35	800,05	796,86	4,028	"	8689
40	800,67	796,97	4,643	0,125	8615
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					8644
Vitesse du son...					9,431

$P_l = 35$ à 40 $A = 0{,}001$ $t = 51{,}9$

B. ALLIAGES TERNAIRES.

I. PLOMB, BISMUTH, ÉTAIN.

$Pb_2Bi_3Sn_2$.

Métal de Darcet.

	Calcul.	Analyse.
Plomb....	32,16	35,80
Bismuth ..	49,57	46,92
Étain.....	18,27	17,28

$d = 9{,}795$ $\varepsilon = 1{,}851$
$l' = 1001$ $s = 158$ $n' = 810{,}1$ $q = 2626$ $v = 4{,}881$
$P_l = 0{,}2$ $A = 0{,}695$ $t = 1{,}74$

II. PLOMB, ANTIMOINE, ÉTAIN.

1. $Pb_4Sb_2Sn_8$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.....	49,47	49,36
Antimoine .	15,41	15,05
Étain......	35,12	35,59

$d = 9{,}196$ $\varepsilon = 4{,}750$
$l = 233$ $N = 6{,}123$ $n = 41{,}810$ $q = 2735{,}2$ $v = 5{,}141$
$A = 0{,}032$ $t = 7{,}80$

2. $PbSbSn_8$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.....	30,06	32,06
Antimoine .	18,72	17,82
Étain......	51,22	50,12

$d = 8{,}317$ $\varepsilon = 4{,}934$
$l = 272$ $N = 7{,}028$ $n = 36{,}724$ $q = 3232$ $v = 5{,}876$
$t = 5{,}62$

III. PLOMB, ÉTAIN, ZINC.

$Pl_{14}Sn_4Zc_9$.

	Calcul.	Analyse.
Plomb.....	73,39	73,63
Étain......	11,91	11,96
Zinc.......	14,70	14,41

$d = 10{,}212$ $\varepsilon = 2{,}484$
$l' = 1005$ $s = 166{,}5$ $n' = 768{,}8$ $q = 2486$ $v = 4{,}651$
$P_l < 0{,}02$ $A = 0{,}162$ $t = 1{,}44$

IV. ÉTAIN, ANTIMOINE, CUIVRE.

$Sn_4 Sb_2 Cu_3$.

	Calcul.	Analyse.
Étain......	51,23	50,57
Antimoine .	28,09	28,16
Cuivre.....	20,68	21,27

$d = 7,751$ $\varepsilon = 2,417$
$l = 331$ $N = 15,348$ $n = 16,679$ $q = 5770$ $v = 8,134$
$t = 4,17$

V. CUIVRE, ZINC, NICKEL.

1. $Zc_9 Cu_{15} Ni_2$.

	Calcul.	Analyse.
Zinc.......	35,22	33,96
Cuivre.....	57,60	57,24
Nickel.....	7,18	8,80

$d = 8,403$ $\varepsilon = 1,275$
$l' = 1000$ $s = 76,8$ $n' = 1666,6$ $q = 9517,6$ $n = 10,032$.

P	L'	L	a	a'	q
0.	"	828,36	"	"	"
4	828,75	828,39	0,434	0,036	9205
10	829,41	828,40	1,219	0,048	8202
20	830,15	828,39	2,124	0,036	9414
30	831,00	828,46	3,066	0,120	9784
40	832,00	828,56	4,153	0,241	9632
50	833,11	828,67	5,360	0,374	9329
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					9261
Vitesse du son...					9,896

$P_l = 20$ à 30 $A = 0,001$

2. $Zc_4 Cu_{13} Ni_5$.

	Calcul.	Analyse.
Zinc......	18,74	18,24
Cuivre....	59,78	60,54
Nickel....	21,48	21,22

$d = 8,541$ · $\varepsilon = 1,134$
$l' = 1000$ $s = 74,7$ $n' = 1713,5$ $q = 10227$ $v = 10,315$

P	L′	L	a	a′	q
0	"	713,94	"	"	"
2,47	714,10	713,94	0,224	"	11022
9,16	714,52	713,94	0,812	"	11277
18,56	715,28	714,00	1,793	0,084	10353
24,75	715,68	714,17	2,115	0,322	11703
37,13	716,57	713,99	3,613	0,070	10275
49,50	717,67	714,17	4,902	0,322	10102
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					10788
Vitesse du son...					10,594

$P_l = 19$ $A = 0,001$ $t = 61,88$

3. $Zc_5 Cu_6 Ni_3$.

	Calcul.	Analyse.
Zinc......	36,66	36,51
Cuivre....	43,17	43,00
Nickel....	20,17	20,49

$d = 8,436$ $\varepsilon = 1,2825$
$l' = 952$ $s = 66$ $n' = 1939$ $q = 11722$ $v = 11,112$

P	L′	L	a	a′	q
0	"	743,24	"	"	"
10	743,94	743,32	0,834	0,107	11987
20	744,55	743,25	1,749	0,113	11434
30	745,23	743,26	2,651	0,027	11317
40	745,92	743,28	3,552	0,054	11261
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					11500
Vitesse du son...					11,006

$P_l = 40$ $A = 0,001$ $t = 55$

4. $Zc_2Cu_8Ni_3$.

Packfong du commerce.

	Calcul.	Analyse.
Zinc....	20,71	20,39
Cuivre..	50,81	50,58
Nickel..	28,48	29,03

$d = 8,615$ $\varepsilon = 0,891$
$l = 300$ $N = 24,743$ $n = 10,346$ $q = 12250$ $t = 11,240$

P	L'	L	a	a'	q
8	804,23	803,42	1,009	"	"
14	804,55	803,42	1,407	"	9948
20	805,04	803,42	2,017	"	9912
30	805,83	803,42	3,001	"	9997
40	806,50	803,42	3,834	"	10434
50	807,66	803,87	4,715	0,558	10606
60	809,11	804,76	5,406	1,661	11099
Moyenne des coefficients d'élasticité d'après l'allongement.					10333
Vitesse du son...					10,324

$P_l = 45$ $A = 0,0016$ $t = 68,1$

Les résultats de ces expériences se trouvent résumés dans le tableau suivant.

NOMS DES MÉTAUX.	FORMULES chimiques adoptées.	NOMS USUELS DES ALLIAGES.	calc
Étain, zinc	$Sn\ Zc_3$	"	7
	$Sn\ Zc_5$	"	7
Étain, platine	$Sn_{50}\ Pt$	"	7
Étain, cuivre	$Sn_5\ Cu_6$	"	7
	$Sn\ Cu_3$	"	8
	$Sn\ Cu_7$	Métal des tam-tams.	8
	"	Le même trempé.	
	$Sn\ Cu_{22}$	Bronze.	8
	"	Le même trempé.	
Étain, fer	$Sn_{50}\ Fe$	"	7
	$Sn_{11}\ Fe$	"	7
Argent, palladium	$Ag_2\ Pd_3$	Employé par les dentistes	10
Argent, cuivre	$Ag_5\ Cu$	Alliage de la monnaie d'argent.	10
	$Ag\ Cu$		9
Or, platine	$Au_7\ Pt_2$	"	19
Or, fer	$Au_{19}\ Fe_2$	"	18
Zinc, cuivre	$Zc_{10}\ Cu_4$	"	7
	$Zc\ Cu$	"	7
	$Zc_2\ Cu_4$	"	8
	$Zc\ Cu_3$	Laiton pur.	8
	"	Tombac du commerce.	8
	$Zc_8\ Cu_{17}$	Laiton de Berlin.	8
	$Zc_2\ Cu_{11}$	"	8
	$Zc\ Cu_6$	Espèce de similor.	8
Plomb, bismuth, étain	$Pb_3\ Bi_2\ Sn_2$	Métal de Darcet.	9
Plomb, antimoine, étain.	$Pb_4\ Sb_2\ Sn_5$	"	[illegible]
	$Pb\ Sb\ Sn_3$	"	[illegible]
Plomb, étain, zinc	$Pb_{14}\ Sn_4\ Zc_9$	"	1
Étain, antimoine, cuivre	$Sn_4\ Sb_2\ Cu_3$	"	[illegible]
Zinc, cuivre, nickel	$Zc_9\ Cu_{15}\ Ni_2$	"	[illegible]
	$Zc_4\ Cu_{13}\ Ni_5$	Espèce de maillechort.	[illegible]
	$Zc_4\ Cu_8\ Ni_3$	Packfong très-ductile.	[illegible]
	$Zc_2\ Cu_5\ Ni_3$	Packfong du commerce.	[illegible]

Log α.	COEFFICIENTS D'ÉLASTICITÉ calculés.	trouvés d'après les vibrat.	l'allong.	VITESSE DU SON d'après les vibrat.	l'allongem.	LIMITES d'élasticité.	ALLONGEMENTS maxima.	COHÉSIONS.
0,67188	2430	2596	"	4,786	"	< 0,2	0,552	0,93
0,67765	2514	2969	"	5,295	"	< 0,2	2,077	2,46
0,67123	2946	3512	"	5,973	"	< 0,1	1,591	2,07
0,67037	3162	3700	"	6,265	"	< 0,2	0,340	1,07
0,69125	2322	2021	"	4,034	"	< 0,2	0,262	1,52
0,69502	2446	2367	"	4,415	"	0,1	0,440	1,79
0,70096	2564	2838	"	4,923	"	"	0,025	5,22
0,68314	2489	2183	"	4,382	"	"	"	1,87
0,67287	2693	2592	"	4,784	"	"	"	5,59
0,67826	3109	3242	"	5,674	"	"	"	"
0,67947	3282	3536	"	6,080	"	"	"	"
0,68604	2281	2227	"	4,185	"	"	0,055	4,74
0,66294	3373	3095	"	5,060	"	"	"	"
0,68306	2134	2684	"	4,560	"	0,4 à 0,6	0,026	1,65
0,67419	3713	3107	"	4,756	"	"	"	"
0,67265	2356	2144	"	4,125	"	"	0,069	2,75
0,66654	2548	2493	"	4,454	"	0,1	0,060	2,02
0,65079	2902	2833	"	4,756	"	0,2	0,060	2,02
0,64144	3921	4007	"	6,145	"	"	"	3,47
0,65145	4444	6647	"	8,081	"	"	"	3,40
0,60589	6511	6108	"	8,039	"	"	"	"
0,59561	7880	7352	"	9,088	"	"	0,004	4,40
0,67028	2555	2113	"	4,100	"	"	0,043	2,13
0,69175	3155	3610	"	6,078	"	"	0,028	8,19
0,69421	3127	2874	"	5,360	"	"	0,015	6,63
0,67226	3761	4033	"	7,050	"	"	"	8,86
0,67801	3815	4695	"	7,692	"	"	0,010	7,82
0,67914	3823	5168	"	8,096	"	"	"	"
0,64279	4974	5336	"	8,023	"	0,2	0,246	5,78
0,63977	5113	5982	"	8,560	"	< 0,2	0,252	5,00
0,63382	5653	6453	"	8,959	"	0,2 à 0,5	0,036	4,68
0,61483	6639	7113	"	9,376	"	0,3 à 0,5	0,124	2,44

La quatrième et la huitième colonne de ce tableau contiennent les moyennes des densités et des coefficients d'élasticité calculées d'après leur composition réelle, trouvée par l'analyse, et d'après les densités et les coefficients d'élasticité déjà connus des métaux simples, quand ils ont subi le même traitement mécanique que l'alliage; les densités et les coefficients d'élasticité, déduits des vibrations, ont donc été calculés pour les alliages ductiles d'après les valeurs des mêmes quantités déterminées sur des métaux étirés, et pour les alliages non ductiles d'après les nombres trouvés sur les métaux coulés ou recuits. Pour le bismuth et l'antimoine, sur lesquels j'avais trouvé des résultats différents au moyen des vibrations transversales et des vibrations longitudinales, j'ai adopté la moyenne des nombres trouvés par les deux méthodes comme la vraie valeur de leur coefficient d'élasticité.

La simple inspection de ce tableau prouve que ni les limites d'élasticité, ni les allongements maxima, ni les cohésions n'offrent aucune régularité; comme, en outre, les nombres trouvés ne sont pas même constants pour un même alliage, il serait inutile de les discuter ultérieurement.

Quant à l'élasticité qui est mesurée par une donnée constante, il est naturel d'examiner d'abord si la relation qui a été trouvée pour les métaux simples entre son coefficient et entre la constitution moléculaire, s'applique aussi aux alliages. Pour cela, on est obligé de supposer un certain arrangement des molécules pour voir ensuite si les conséquences de cette hypothèse s'accordent avec l'expérience. Dans l'état actuel de nos connaissances sur les forces moléculaires, je n'ai pu examiner que la plus simple de toutes les hypothèses, qui est à supposer que toutes les molécules d'un alliage, quelle que soit leur nature, sont à la même distance les unes des autres. On trouve cette moyenne distance, comme pour les métaux simples, en adoptant la moyenne des poids atomiques des métaux constituants pour le poids atomique de l'alliage. Les logarithmes de ces moyennes distances α sont

Log α.	Coefficients d'élasticité			Vitesse du son d'après		Limites d'élasticité.	Allongements maxima.	Cohésions
	calculés.	trouvés d'après						
		les vibrat.	l'allong.	les vibrat.	l'allongem.			
0,61925	6888	6976	"	9,525	"	0,2	0,082	4,32
0,60634	7502	7314	"	9,665	"	0,4	0,023	7,52
0,66420	4090	5309	"	7,890	"	"	"	4,75
0,60654	6868	6113	"	8,074	"	"	"	"
0,59188	7979	8280	"	9,287	"	"	"	"
0,56548	10082	9784	"	9,932	"	"	"	"
0,56758	"	7716	"	8,884	"	"	"	"
0,55730	11192	8115?	"	9,085?	"	"	"	"
0,56067	"	6734?	"	8,372?	"	"	"	"
0,66462	4052	4881	"	7,726	"	"	"	"
0,65874	4327	5001	"	7,740	"	"	"	2,40
0,59615	10542	10003	"	9,029	9,222	20,23	0,004	50,46
0,59783	8290	8913	"	8,846	"	"	"	44,05
0,58217	9617	8590	"	8,915	8,831	21,25	0,002	51,97
0,60768	10231	9844	"	6,848	"	"	"	7,12
0,59607	8920	9024	"	6,524	"	"	0,016	20,41
0,58010	10149	7678	"	9,667	"	"	"	4,10
0,56143	10749	8774	"	9,713	"	"	"	18,68
0,56042	10906	9105	"	9,867	"	"	"	36,80
0,55510	11123	10163	8543	10,244	9,392	15	"	60,2
0,55428	11120	11218	"	10,732	"	16,20	0,140	32,5
0,55811	11142	9823	9277	10,177	9,890	25	0,002	65,1
0,55355	11509	10290	9394	10,270	9,812	30 à 40	0,003	48,3
0,55409	11538	9778	8644	10,031	9,431	40	0,001	51,9
0,68991	2653	2626	"	4,881	4,881	< 0,2	0,695	1,74
0,67160	2873	2735	"	5,141	"	"	0,032	7,80
0,67174	3202	3232	"	5,876	"	"	"	5,62
0,65069	3037	2486	"	4,651	"	< 0,2	0,162	1,44
0,63846	4992	5770	"	8,133	"	"	"	4,17
0,55786	"	9517	9261	10,032	9,896	20 à 30	0,001	"
0,55363	"	10227	10788	10,315	10,594	19 à 24	0,001	61,88
0,55601	"	11722	11500	11,112	11,006	30 à 40	0,001	55,0
0,55171	"	12250	10333	11,240	10,324	45	0,002	68,1

La quatrième et la huitième colonne de ce tableau contiennent les moyennes des densités et des coefficients d'élasticité calculées d'après leur composition réelle, trouvée par l'analyse, et d'après les densités et les coefficients d'élasticité déjà connus des métaux simples, quand ils ont subi le même traitement mécanique que l'alliage; les densités et les coefficients d'élasticité, déduits des vibrations, ont donc été calculés pour les alliages ductiles d'après les valeurs des mêmes quantités déterminées sur des métaux étirés, et pour les alliages non ductiles d'après les nombres trouvés sur les métaux coulés ou recuits. Pour le bismuth et l'antimoine, sur lesquels j'avais trouvé des résultats différents au moyen des vibrations transversales et des vibrations longitudinales, j'ai adopté la moyenne des nombres trouvés par les deux méthodes comme la vraie valeur de leur coefficient d'élasticité.

La simple inspection de ce tableau prouve que ni les limites d'élasticité, ni les allongements maxima, ni les cohésions n'offrent aucune régularité; comme, en outre, les nombres trouvés ne sont pas même constants pour un même alliage, il serait inutile de les discuter ultérieurement.

Quant à l'élasticité qui est mesurée par une donnée constante, il est naturel d'examiner d'abord si la relation qui a été trouvée pour les métaux simples entre son coefficient et entre la constitution moléculaire, s'applique aussi aux alliages. Pour cela, on est obligé de supposer un certain arrangement des molécules pour voir ensuite si les conséquences de cette hypothèse s'accordent avec l'expérience. Dans l'état actuel de nos connaissances sur les forces moléculaires, je n'ai pu examiner que la plus simple de toutes les hypothèses, qui est à supposer que toutes les molécules d'un alliage, quelle que soit leur nature, sont à la même distance les unes des autres. On trouve cette moyenne distance, comme pour les métaux simples, en adoptant la moyenne des poids atomiques des métaux constituants pour le poids atomique de l'alliage. Les logarithmes de ces moyennes distances α sont

contenus dans la septième colonne. En comparant ces distances avec les coefficients d'élasticité correspondants, on voit qu'en général, dans les alliages de même que dans les métaux simples, les coefficients d'élasticité s'accroissent à mesure que les distances des molécules diminuent. Toutefois cet accord est loin d'être aussi complet que pour les métaux simples; en outre, la valeur de $q\alpha^7$, à peu près constante pour ceux-ci, varie dans une assez grande étendue pour les alliages. Une autre hypothèse sur l'arrangement des molécules fera peut-être disparaître ces anomalies.

En attendant, on doit se borner à déduire l'élasticité des alliages de l'élasticité des métaux constituants; j'ai donc calculé le coefficient d'élasticité moyen en même temps que la densité moyenne; car, d'un côté, la formation d'un alliage est presque toujours accompagnée d'une certaine condensation ou dilatation; d'un autre côté, toutes les circonstances qui augmentent ou diminuent la densité d'un métal, en font en même temps grandir ou diminuer le coefficient d'élasticité. Il était donc naturel de supposer que, pour les alliages qui se forment avec condensation, le coefficient d'élasticité serait plus grand que la moyenne des coefficients d'élasticité des métaux constituants, et qu'il serait au-dessous de cette moyenne toutes les fois qu'il y a dilatation. Mais, en effet, rien de pareil n'a lieu. Les coefficients moyens s'accordent assez bien avec les nombres donnés par l'expérience, excepté ceux de quelques alliages de zinc et de cuivre, et les différences sont bientôt dans le même sens que les différences entre les densités moyennes, et les densités vraies bientôt en sens contraire. On pourra donc déterminer d'avance quelle doit être la composition d'un alliage pour qu'il ait un certain coefficient d'élasticité donné, pourvu que celui-ci tombe entre les limites des coefficients d'élasticité des métaux connus, ou pour qu'il conduise le son avec une vitesse donnée.

Conclusions.

1°. Si l'on suppose que toutes les molécules d'un alliage soient à la même distance les unes des autres, on trouve que plus cette moyenne distance est petite, plus le coefficient d'élasticité est grand;

2°. Le coefficient d'élasticité d'un alliage est, à peu près, la moyenne des coefficients d'élasticité des métaux constituants, sans que les condensations ou dilatations qui ont lieu pendant la formation de l'alliage le modifient d'une manière sensible;

3°. Ni la limite d'élasticité, ni l'allongement maximum, ni la cohésion d'un alliage ne peuvent être déterminés à priori au moyen de ces mêmes quantités connues pour les métaux constituants.

TROISIÈME MÉMOIRE.

De l'influence du courant galvanique et de l'électro-magnétisme sur l'élasticité des métaux.

Après avoir étudié dans les précédents Mémoires l'élasticité des métaux dans leur état naturel, puis à différents degrés de condensation et de dilatation, et enfin aux différentes températures, il nous reste à voir si les forces mécaniques et la chaleur sont seules susceptibles de modifier leur élasticité, ou bien si l'électricité et le magnétisme peuvent produire des effets analogues.

La liaison entre les forces moléculaires et électriques est prouvée par le grand nombre d'effets mécaniques que le courant électrique peut produire, tels que désagrégation des conducteurs, transport de matière, etc.; cette liaison est

tellement intime, que plusieurs physiciens n'ont pas hésité à en conclure une parfaite identité des deux forces et à ne regarder l'électricité que comme une certaine manifestation des forces moléculaires. Il était donc naturel de supposer que l'élasticité pouvait être altérée par l'électricité. Si l'expérience n'a pas encore été tentée, ce n'est probablement qu'à cause des grandes difficultés d'exécution que l'on trouve quand on veut opérer avec de l'électricité statique et à cause du dégagement de chaleur par lequel l'expérience se complique quand on emploie le courant électrique.

En effet, l'élasticité peut être influencée de deux manières par le courant électrique : directement par une modification des forces moléculaires, ou bien indirectement par l'effet de la chaleur qui réagit sur elle.

Ce n'est donc qu'après avoir déterminé l'influence de la chaleur au moyen des précédentes expériences, qu'on a pu aborder cette question.

Les expériences ont été faites avec l'appareil à extension décrit dans le premier Mémoire.

Une pile de six couples de Bunsen, *Pl. II, fig.* 11 A, est mise en communication avec une forte tringle en cuivre B recourbée en crochet à l'autre bout; ce crochet C est serré dans l'étau supérieur de l'appareil; on y attache le fil dont on veut examiner l'élasticité et qui, dans mes expériences, avait toujours la longueur de 1 mètre. Le bout inférieur de ce fil porte un crochet isolé D pour la suspension des poids, et communique avec un galvanomètre E au moyen d'une tringle en cuivre semblable à la précédente. Le circuit est donc ainsi disposé : pile, tringle en cuivre, fil dont on veut mesurer l'allongement, tringle en cuivre, galvanomètre.

N'ayant affaire ici qu'à des courants intenses, j'ai employé un galvanomètre peu sensible, qui ne se compose que de deux larges lames de cuivre superposées et isolées par de la soie gommée, et d'une seule aiguille assez forte. Cet instrument fut construit d'après les indications que M. Peltier a

bien voulu me donner, et il fut gradué au moyen de sa méthode du double courant (1). Comme à l'ordinaire, deux points de repère furent tracés sur le fil, et le coefficient d'élasticité fut déterminé d'abord sans action du courant, en mesurant les distances des deux points sous deux charges, dont l'une assez considérable pour produire un allongement de 1 à 2 millimètres, et l'autre suffisante seulement pour tendre le fil. Puis on fit traverser le fil par des courants de différentes intensités, en mesurant chaque fois les longueurs qui s'établissaient sous l'action des deux charges. J'ai eu soin de commencer toujours par le plus fort courant, parce qu'il serait possible que le fil subît encore un allongement permanent à la température élevée qu'il atteint sous l'action de ce courant; si cela est, on commettrait de grandes erreurs en partant des longueurs mesurées sous de faibles courants; car on prendrait pour l'effet d'un affaiblissement de l'élasticité ce qui ne serait, en réalité, qu'un allongement permanent produit par la charge à température élevée. Après cela, le courant fut graduellement affaibli, l'élasticité fut mesurée sous les différentes intensités du courant; et enfin, après avoir interrompu le courant et avoir laissé parfaitement refroidir le fil, son élasticité fut de nouveau prise.

Ces expériences, assez simples en apparence, offrent pourtant quelques difficultés; d'abord la pile de Bunsen n'est pas tout à fait constante, surtout quand on opère avec d'assez grandes intensités; or, tout affaiblissement du courant produit un abaissement de température, et par là un rapprochement des deux points de repère; puis un refroidissement provient souvent des courants d'air qu'il n'est pas possible d'éviter tout à fait, quoiqu'on ait eu soin d'entourer le fil d'un cylindre de verre F. On est alors dans l'impossibilité

---

(1) Mémoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un courant électrique et la déviation des aiguilles des multiplicateurs. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXI, page 225.)

de prendre des mesures exactes à cause des oscillations du point de repère inférieur, et on ne peut éviter des erreurs notables qu'en laissant agir le courant jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'oscillation, et en prenant ensuite rapidement, l'une après l'autre, les deux mesures du point inférieur.

Il faut avoir égard à ces précautions pour trouver exactement les deux longueurs correspondantes à chaque intensité du courant, et les deux longueurs que le fil atteint dans son état naturel. Au moyen de ces données et au moyen des coefficients de l'allongement linéaire, on peut déterminer les longueurs des fils sans charge et l'élévation de température pour chaque intensité du courant; enfin la variation des coefficients d'élasticité par la chaleur étant donnée, on trouvera quel doit être le coefficient d'élasticité à la température, que le fil avait atteint sous l'action du courant; et en comparant ce coefficient au coefficient donné par l'expérience, on verra immédiatement si le courant électrique produit par lui-même un changement d'élasticité.

Mais il serait possible que les températures ainsi trouvées fussent trop élevées; car le courant produit peut être un allongement du fil par son action propre; c'est une circonstance à laquelle il faudra avoir égard quand il s'agira de déterminer les lois de ces changements d'élasticité. On pourra facilement décider cette question, en déterminant la température de la manière que nous venons d'indiquer, et en la mesurant en même temps directement; mais il n'est pas probable qu'une semblable influence ait lieu, car les températures successives que nous avons déduites des longueurs s'accordent assez bien avec la loi de la proportionnalité des températures aux carrés des forces du courant, loi qui a été prouvée récemment par MM. Lenz et E. Becquerel.

Quoi qu'il en soit, et comme il ne s'agit ici que de constater le phénomène, on pourra négliger pour le moment cette cause d'incertitude; d'autant plus que si une dilatation a lieu par l'action seule du courant, les corrections que nous

avons appliquées aux coefficients d'élasticité ont été trop grandes. Les différences entre les coefficients d'élasticité avec et sans action du courant dépasseront donc encore celles que nous avons trouvées. Soient donc

p, la charge par millimètres carrés qui a été employée pour tendre le fil;

P, la charge qui produit l'allongement élastique;

l et L, les distances des deux points de repère sous l'action des deux charges à la température de 10 degrés et sans courant;

l_1 et L_1, les mêmes distances, le fil étant traversé par un courant qui produit une élévation de température t;

l_2 et l_3, les mêmes longueurs sans et avec le courant, mais sans aucune charge;

q_1, q_2 et q_3, le coefficient d'élasticité à la température de 10 degrés, à la température de $10^\circ + t$ sans courant, et à la température de $10^\circ + t$ avec courant;

s, la section transversale du fil en millimètres carrés.

Désignons enfin par a le coefficient de l'allongement linéaire, et par b le coefficient de la variation du coefficient d'élasticité pour 1 degré centigrade; on aura

$$l_2 = \frac{Pl - pL}{P - p}, \quad l_3 = \frac{Pl_1 - pL_1}{P - p},$$

$$t = \frac{1}{a}\left(\frac{Pl_1 - pL_1}{Pl - pL} - 1\right),$$

$$q_1 = \frac{(P - p)\,l}{L - l}, \quad q_2 = q_1\,(1 + tb), \quad q_3 = \frac{(P - p)\,l_1}{L_1 - l_1}.$$

Soit enfin R la résistance qu'un fil ayant l'unité de surface pour section transversale oppose au passage du courant. Nous aurons les valeurs suivantes de a, b et R :

Nom du métal.	*a*	*b* de 0 à 100 degrés.	*b* de 0 à 200 degrés.	R d'après M. Riess.
Argent.............	0,000019097 L. L.	0,000000	"	1043
Cuivre.	0,000017182 D.P.	—0,000823	"	1552
Or	0,000014660 L. L.	—0,000396	"	1746
Laiton.............	0,000018667 L.L.	—0,000823	"	5602
Fer (fil ordinaire)..	0,000011821 D. P.	+0,000825	—0,000826	8789
Acier (fil ordinaire).	0,000010791 L. L.	+0,000574	+0,080643	"
Platine	0,000008842 D.P.	—0,001079	"	10000

Dans ces nombres, nous avons négligé pour plus de sûreté la petite augmentation d'élasticité que l'argent avait éprouvée par l'élévation de température à 100 degrés; nous avons en outre supposé le coefficient *b* pour le laiton égal à celui pour le cuivre, et la résistance R de l'acier égale à celle du fer. La force du courant, prise pour unité, est celle qui produit une déviation de 10 degrés sur mon galvanomètre.

Ces expériences font voir que le courant galvanique produit toujours une diminution temporaire du coefficient d'élasticité; mais elles ne me paraissent pas encore suffisamment exactes pour en déduire les lois de ces phénomènes.

Le coefficient d'élasticité de chaque fil fut déterminé par la moyenne de deux mesures; de ces deux mesures, l'une a été faite avant l'action du courant, l'autre après. En les comparant, on verra que le courant n'a produit aucun changement permanent dans l'élasticité de ces fils, car la très-petite diminution d'élasticité que l'on observe quelquefois peut être attribuée au recuit qui s'opère au moyen de l'élévation de température, produite par le courant. Je n'ai pas observé le moindre changement permanent sur un fil recuit, par lequel j'avais fait passer un courant intense pendant six heures de suite.

On peut encore se convaincre de la réalité de cette action de l'électricité au moyen du son longitudinal des fils, car si le courant produit une diminution du coefficient d'élasticité, le son longitudinal doit baisser; or, c'est ce qui a lieu en effet.

Des fils de $3^m,56$ de longueur furent encastrés par leurs deux bouts, et mis en communication avec la pile et avec le galvanomètre, puis leur son longitudinal fut excité en les frottant légèrement au milieu.

Nom du métal.	Diamètre en millim.	Force du courant.	Nombre des vibrations longitudinales.
Cuivre........	0,59	0,00	1058
	"	7,80	1041
Acier.........	0,31	0,00	1358
	"	1,50	1326
	"	2,10	1313
Acier.........	0,14	0,00	1403
	"	1,50	1391

On sait qu'il faut une élévation considérable de température pour diminuer sensiblement les coefficients d'élasticité et les nombres des vibrations longitudinales; or, les diamètres de ces fils sont assez grands par rapport à l'intensité des courants, pour qu'il n'y ait qu'une élévation de température tout à fait insensible. Du reste, si l'on interrompt le courant, le son remonte instantanément; mais si cet abaissement du son était produit par l'échauffement du fil, il ne pourrait remonter qu'à mesure que le fil se refroidit; on ne peut donc l'attribuer qu'à l'action propre du courant galvanique.

Enfin, les expériences suivantes ont été faites pour déterminer l'influence du courant sur la cohésion.

Nom du métal.	Section du fil.	Charge par millimètres carrés produisant la rupture sans le courant.	Force du courant.	Charge par millimètres carrés produisant la rupture sous l'action du courant.
Or.................	0,0276	12,2	3,64	7,6
Fil de fer de Suède...	0,0216	114 à 118	1,20	110,0
	"	"	2,00	99,0
Fil de fer ordinaire..	0,169	59,2	5,00	60,5
Acier...............	0,0502	102,0	2,50	102,0
	"	"	4,18	99,5
Acier..............	0,1293	89,1	4,55	80,6

Le courant produit donc une diminution de la cohésion; mais ici il ne serait guère possible de distinguer si c'est à son action propre ou bien à l'échauffement dont il est accompagné, qu'il faut attribuer cette diminution.

Il nous reste à examiner quelle influence l'aimantation peut exercer sur l'élasticité du fer.

Jusqu'ici on n'a pas fait d'expériences qui puissent nous éclairer sur cette question. M. Lagerhjelm a seulement observé que le fer devient fortement magnétique par la rupture, que l'aimantation se manifeste surtout à l'endroit de

Ces expériences font voir que le courant galvanique produit toujours une diminution temporaire du coefficient d'élasticité; mais elles ne me paraissent pas encore suffisamment exactes pour en déduire les lois de ces phénomènes.

Le coefficient d'élasticité de chaque fil fut déterminé par la moyenne de deux mesures; de ces deux mesures, l'une a été faite avant l'action du courant, l'autre après. En les comparant, on verra que le courant n'a produit aucun changement permanent dans l'élasticité de ces fils, car la très-petite diminution d'élasticité que l'on observe quelquefois peut être attribuée au recuit qui s'opère au moyen de l'élévation de température, produite par le courant. Je n'ai pas observé le moindre changement permanent sur un fil recuit, par lequel j'avais fait passer un courant intense pendant six heures de suite.

On peut encore se convaincre de la réalité de cette action de l'électricité au moyen du son longitudinal des fils, car si le courant produit une diminution du coefficient d'élasticité, le son longitudinal doit baisser; or, c'est ce qui a lieu en effet.

Des fils de $3^{m},56$ de longueur furent encastrés par leurs deux bouts, et mis en communication avec la pile et avec le galvanomètre, puis leur son longitudinal fut excité en les frottant légèrement au milieu.

Nom du métal.	Diamètre en millim.	Force du courant.	Nombre des vibrations longitudinales.
Cuivre........	0,59	0,00	1058
	"	7,80	1041
Acier.........	0,31	0,00	1358
	"	1,50	1326
	"	2,10	1313
Acier.........	0,14	0,00	1403
	"	1,50	1391

On sait qu'il faut une élévation considérable de température pour diminuer sensiblement les coefficients d'élasticité et les nombres des vibrations longitudinales; or, les diamètres de ces fils sont assez grands par rapport à l'intensité des courants, pour qu'il n'y ait qu'une élévation de température tout à fait insensible. Du reste, si l'on interrompt le courant, le son remonte instantanément; mais si cet abaissement du son était produit par l'échauffement du fil, il ne pourrait remonter qu'à mesure que le fil se refroidit; on ne peut donc l'attribuer qu'à l'action propre du courant galvanique.

Enfin, les expériences suivantes ont été faites pour déterminer l'influence du courant sur la cohésion.

Nom du métal.	Section du fil.	Charge par millimètres carrés produisant la rupture sans le courant.	Force du courant.	Charge par millimètres carrés produisant la rupture sous l'action du courant.
Or	0,0276	12,2	3,64	7,6
Fil de fer de Suède	0,0216	114 à 118	1,20	110,0
	"	"	2,00	99,0
Fil de fer ordinaire	0,169	59,2	5,00	60,5
Acier	0,0502	102,0	2,50	102,0
	"	"	4,18	99,5
Acier	0,1293	89,1	4,55	80,6

Le courant produit donc une diminution de la cohésion; mais ici il ne serait guère possible de distinguer si c'est à son action propre ou bien à l'échauffement dont il est accompagné, qu'il faut attribuer cette diminution.

Il nous reste à examiner quelle influence l'aimantation peut exercer sur l'élasticité du fer.

Jusqu'ici on n'a pas fait d'expériences qui puissent nous éclairer sur cette question. M. Lagerhjelm a seulement observé que le fer devient fortement magnétique par la rupture, que l'aimantation se manifeste surtout à l'endroit de

la rupture, et que cette propriété appartient au fer doux à un plus grand degré qu'au fer dur. (Lagerhjelm, *De l'élasticité,* traduit en allemand par M. Pfaff, préface.) Nous savons, du reste, avec quelle facilité le fer s'aimante quand il est tordu, martelé, etc.; mais la question inverse n'a pas encore été traitée.

Nous avons fait voir, dans un précédent Mémoire, que l'élasticité d'un barreau d'acier n'avait pas été changée par son aimantation au moyen de la méthode de la double touche. Mais il nous a paru intéressant de nous convaincre si la forte aimantation que l'on peut produire dans du fer doux au moyen du courant de la pile ne produisait pas non plus d'effet sensible.

Un fil de cuivre de plus de 1 millimètre de diamètre, couvert de coton, fut enroulé en hélice sur deux tubes de verre de 80 centimètres de longueur; chaque tube fut ainsi recouvert dans toute sa longueur d'une double hélice, composée de neuf cents tours du fil.

Ces deux tubes avec leurs hélices A furent ensuite fixés parallèlement sur une planche, et les deux hélices furent mises en communication, de sorte que le courant les parcourt dans le même sens; mais en intercalant un autre fil entre les deux spirales, on peut aussi s'arranger de manière à ce qu'elles soient parcourues par le courant en sens inverse, c'est-à-dire que l'une soit une hélice dextrorsum, et l'autre une hélice sinistrorsum.

Le fil de fer B, que l'on veut soumettre à l'expérience, est recourbé de façon à former un fer à cheval dont chaque branche a 1 mètre de longueur. Ces deux branches parallèles passent librement à travers les deux tubes; elles sont serrées en haut dans un étau immobile C et elles portent par le bas deux petits étaux D, munis de crochets en cuivre auxquels on suspend les poids.

J'avais espéré obtenir ainsi le même effet qu'avec les fers à cheval courts, c'est-à-dire que l'une des branches serait mu-

nie de magnétisme boréal, et l'autre de magnétisme austral, afin de pouvoir distinguer l'influence des deux magnétismes sur l'élasticité.

Mais le résultat n'a pas répondu à mon attente : dans des fils aussi minces que ceux que j'ai dû employer pour pouvoir produire des allongements suffisants au moyen des poids, l'effet du courant ne s'étend pas beaucoup au delà de la partie contenue dans la spirale, de sorte que chacune des deux branches, séparément aimantées, a ses deux pôles. Ainsi, quand le courant traverse les deux spirales dans le même sens, on obtient un fer à cheval aimanté ayant deux pôles homologues à ses deux extrémités, et pour qu'il y ait deux pôles contraires, il faut faire marcher le courant en sens inverse dans les deux hélices. Toutefois, les lignes moyennes ne sont pas situées au milieu des branches; la plus grande partie de la branche placée dans l'hélice dextrorsum, par laquelle entre l'électricité négative, est douée de magnétisme boréal, tandis que le contraire a lieu sur la branche placée dans l'hélice sinistrorsum.

On peut s'en convaincre en promenant une aiguille tout le long des hélices pendant qu'elles sont traversées par le courant, ou bien en examinant les fils après les avoir sortis des hélices, car leur force coercitive n'étant pas absolument nulle, elles gardent toujours une partie de leur magnétisme. Si donc les deux magnétismes ont une action différente sur l'élasticité, les deux branches devront donner des résultats opposés. Or, rien de pareil n'a lieu; les deux branches donnent lieu souvent à des résultats numériquement différents, mais non en sens opposé.

Pour faire ces expériences avec toute l'exactitude désirable, il faudrait pouvoir disposer d'un appareil qui permît d'opérer et de prendre des mesures sur un fer à cheval fait d'une grosse barre de fer doux et revêtu d'une hélice non-seulement sur ses deux branches parallèles, mais dans toute son étendue. Toutefois, les expériences suivantes me semblent dignes d'intérêt malgré l'imperfection de mon appa-

reil. Nous appellerons, d'après le magnétisme prédominant, branche boréale la partie qui était placée dans l'hélice dextrorsum, et l'autre branche australe. Remarquons encore qu'aucune élévation de température ne peut être communiquée par le fil conducteur au fil de fer soumis à l'expérience, car ce fil conducteur lui-même est trop gros pour être sensiblement échauffé par les courants employés.

Les allongements contenus dans le tableau suivant sont tous des moyennes de deux ou trois mesures qui ne différaient que très-peu entre elles. Nous désignerons par P la charge employée pour produire l'allongement élastique, par F la force du courant au moment de l'expérience, par T le temps écoulé depuis que le circuit a été fermé, ou bien quand il n'y a pas de courant, le temps écoulé depuis que le courant a été interrompu; par A*b*, et enfin par A.*a* les allongements élastiques par mètre de la branche boréale et australe, exprimés en millimètres.

Fil de fer doux. Diamètre. $0^{mm},755$				
P	F	T	A*b*	A.*a*
		h. m.		
22,32	0,00	"	1,272	1,254
"	5,20	1.30	1,320	1,314
"	"	24. 0	"	1,266
"	4,55	0.30	1,356	1,284
"	5,00	1. 0	1,305	1,284
"	0,00	24. 0	1,368	1,272
Fil de fer doux. Diamètre. $2^{mm},180$				
33,22	0,00	"	2,062	2,110
"	8,90	2. 0	2,100	1,096
Fil de fer doux. Diamètre. $0^{mm},141$				
25,46	0,00	"	1,257	1,269
"	5,00	1.30	1,281	1,318
"	3,40	1.15	1,305	1,288
"	0,00	24. 0	1,293	1,281
Fil d'acier. Diamètre. $0^{mm},166$				
36,87	0,00	"	2,060	2,089
"	4,18	0.30	2,053	2,171
"	"	1. 0	2,089	2,242
"	"	24. 0	2,100	2,136
"	2,50	1. 0	2,136	2,218
"	0,00	24. 0	2,094	2,195

Bande de fer doux. Largeur. $2^{mm},210$ Épaiss. $0^{mm},372$				
P	F	T	A*b*	A.*a*
		h. m.		
18,22	0,00	"	1,002	0,948
"	6,31	0. 5	1,008	"
"	"	1. 0	1,056	1,014
"	3,40	2. 0	1,032	0,996
"	"	24. 0	"	0,996
"	6,69	1. 0	1,068	1,008
"	5,00	2.30	0,996	"
"	"	2. 0	1,008	"
Une autre bande pareille.				
27,95	0,00	"	1,452	1,464
"	5,00	0. 5	1,464	"
"	"	0.30	1,482	1,518
"	3,40	2.30	1,500	1,548
"	1,00	6. 0	1,464	1,560
"	"	24. 0	1,512	1,524
"	6,69	24.30	1,506	1,500
"	4,60	2.30	1,536	1,548
"	0,00	2. 0	1,494	1,542

De très-minces fils d'acier ne m'ont donné aucun résultat.

En parcourant ces expériences, on remarquera que les allongements sont toujours agrandis et que, par conséquent, le coefficient d'élasticité se trouve diminué par l'action de l'électro-magnétisme prolongée pendant plusieurs heures. Il est vrai que ces différences ne sont que très-petites; mais elles dépassent pourtant les limites des erreurs possibles et elles sont toutes dans le même sens. Les expériences faites vingt-quatre heures après l'interruption du courant font voir que les fils ne reviennent pas tout à fait à leur élasticité primitive.

Quand le courant n'a encore agi que pendant peu de temps, aucune modification de l'élasticité ne devient sensible. Or, tout le magnétisme du fer doux se développe instantanément. L'aimantation ne paraît donc pas agir directement sur l'élasticité, mais il semble que sous son action il s'établit un autre arrangement moléculaire.

Conclusions.

1°. Le courant galvanique produit une diminution momentanée du coefficient d'élasticité dans les fils métalliques qu'il parcourt, et cela a lieu par son action propre et indépendamment de la diminution qui provient de l'élévation de température. Cette diminution disparaît entièrement avec le courant lui-même, quelque longue qu'ait été la durée de son action.

2°. La grandeur de cette diminution dépend de la force du courant et probablement aussi de la résistance que le métal oppose à son passage.

3°. La cohésion des fils est diminuée par le courant; toutefois, la variabilité de cette propriété ne permet pas de distinguer si cette diminution est due à une action propre

du courant, ou bien si elle est seulement une conséquence de l'élévation de température.

4°. L'aimantation, tant australe que boréale, excitée par le passage prolongé d'un courant électrique, produit une petite diminution du coefficient d'élasticité dans le fer doux et dans l'acier; cette diminution persiste même en partie après l'interruption du courant.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1844.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	762,44	+ 9,2		761,29	+12,1		759,56	+13,3		758,75	+ 7,5		+14,8	+ 5,1	Beau..................	N. N. E.
2	755,14	+12,1		753,52	+12,9		752,05	+13,9		753,35	+13,8		+14,0	+ 6,0	Couvert................	O.
3	756,95	+14,7		757,02	+16,0		756,05	+17,2		756,57	+16,0		+18,0	+ 6,4	Couvert................	S. O.
4	758,38	+15,4		758,29	+17,7		757,77	+17,9		756,94	+13,0		+18,8	+13 5	Quelques éclaircies...	O.
5	754,26	+16,1		753,96	+18,4		753,20	+19,0		755,26	+15,2		+21,0	+13,0	Couvert................	S. O.
6	758,27	+11,7		758,66	+12,3		758,06	+12,9		757,20	+10,8		+13,0	+11,0	Couvert................	N. O.
7	754,70	+10,7		755,02	+13,5		755,31	+15,2		757,82	+ 9,0		+15,0	+ 9,4	Nuageux................	N. O.
8	757,01	+ 8,2		755,51	+11,7		753,73	+12,4		750,03	+ 8,2		+14,0	+ 3,7	Très-nuageux..........	E.
9	742,77	+ 8,8		741,35	+14,5		739,24	+17,7		737,44	+15,7		+18,0	+ 5,5	Très-nuageux..........	S. E. fort.
10	740,82	+12,3		742,00	+13,6		742,78	+14,4		746,01	+11,0		+14,7	+11,8	Couvert................	S.
11	751,90	+12,0		752,79	+14,7		753,29	+14,7		755,41	+ 9,8		+15,9	+ 9,4	Très-nuageux..........	S. O.
12	754,23	+12,6		753,56	+13,1		751,78	+15,2		750,17	+11,6		+15,0	+ 9,8	Couvert................	S. S. E.
13	747,64	+12,9		746,55	+14,2		745,17	+14,8		745,71	+11,0		+14,9	+11,0	Couvert................	S.
14	746,74	+11,9		746,58	+15,9		743,71	+14,9		737,89	+14,0		+15,0	+ 8,8	Couvert................	S. S. O.
15	739,04	+12,7		738,75	+15,9		738,35	+14,7		737,72	+10,2		+15.9	+11,0	Très-nuageux..........	S. S. O.
16	733,71	+12,4		734,87	+12,7		736,48	+13,7		738,30	+ 9,6		+14,1	+ 9,1	Pluie par moments...	O.
17	741,03	+10,5		742,28	+13,1		743,43	+11,6		746,94	+ 7,4		+13,9	+ 8,0	Très-nuageux..........	O. S. O.
18	751,64	+ 8,0		752,39	+11,6		752,63	+11,4		754,59	+ 7,0		+13,0	+ 5,8	Très-nuageux..........	S. O.
19	755,11	+ 6,3		754,58	+11,0		753,31	+11,5		752,68	+ 5,6		+11,8	+ 4,1	Nuageux................	S. O.
20	748,88	+ 5,7		747,46	+10,9		746,64	+12,0		747,52	+ 8,1		+13,0	+ 2,0	Beau..................	E. S. E.
21	746,93	+ 7,3		746,40	+10,6		745,85	+10,3		750,81	+ 6,8		+10.9	+ 5,2	Couvert................	S. S. E.
22	755,86	+ 5,8		755,91	+10,6		755,81	+10,2		756,28	+ 7,9		+10,9	+ 3,9	Très-nuageux..........	S. S. E.
23	753,29	+ 8,8		752,33	+12,4		750,34	+14,4		748,82	+11,2		+14,7	+ 6,9	Très-vaporeux..........	E. S. E.
24	746,83	+12,2		746,46	+14,0		746,04	+16,3		746,96	+12,0		+16,9	+ 8,5	Vaporeux................	S. S. E.
25	749,45	+11,2		749,60	+12,4		749.67	+11,6		750.90	+10,5		+12,4	+ 8,5	Couvert................	S. S. O.
26	757,22	+ 9,2		757,56	+11,0		758,59	+ 9,9		760,23	+ 8,7		+12,0	+ 8,2	Beau..................	O. N. O.
27	763,43	+ 8,8		763,47	+ 9,9		763,04	+10,4		762,76	+ 8,2		+10,4	+ 7,0	Couvert................	O. S. O.
28	762,25	+ 9,1		761,18	+ 9,6		760,25	+11,1		759,30	+ 6,6		+11,1	+ 6,5	Couvert................	E.
29	758,04	+ 6,4		757,02	+ 9,2		756,13	+ 9,2		755,81	+ 7,8		+10,0	+ 4,2	Couvert................	E.
30	752,88	+ 7,4		752,64	+ 9,2		752,03	+10.4		752,92	+ 6,2		+10,3	+ 6,9	Couvert................	E.
31	751,11	+ 6,7		75 1,13	+ 8,8		749, 8	+12,2		748,32	+ 9,2		+13,0	+ 2,8	Brouillard épais......	E.
1	754,07	+11,9		753,66	+14.3		752,77	+15,4		752,94	+12.0		+16,1	+ 8,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	746,99	+10,5		746,98	+13,3		743,48	+13,4		746,69	+ 9,4		+14,2	+ 7,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,214
3	754,30	+ 8,5		753,97	+10,7		753,42	+11,4		753,93	+ 8,7		+12,1	+ 6,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4.365

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XII. (3me Série.)

Pages.

Recherches sur les gaz que l'eau de mer peut tenir en dissolution en différents moments de la journée, et dans les saisons diverses de l'année ; par M. Morren 5

Recherches relatives à l'influence que le nombre et la permanence des taches observées sur le disque du soleil peuvent exercer sur les températures terrestres ; par M. Alfred Gautier 57

Expériences sur les tensions de la vapeur d'eau ; par M. Gustave Magnus 69

Sur la force nécessaire à la formation des vapeurs ; par M. Gustave Magnus 89

Analyse des Mémoires sur la vision publiés par M. de Haldat. 94

Recherches sur l'huile essentielle de sassafras ; par M. Saint-Èvre 107

Note sur un appareil de polarisation ; par M. Amici 114

Description du petit microscope achromatique de M. Amici.. 117

Aperçu théorique sur la cause de la maladie désignée sous le nom de diabète ou de glucosurie ; par M. Mialhe....... 120

Lettre de M. Matteucci à l'occasion d'un Mémoire sur la décomposition électro-chimique des corps, par M. Edmond Becquerel (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XI).... 122

Réponse de M. Jacquelain aux observations faites par M. *Persoz* à l'occasion d'un travail sur l'arsenic (*Annales de Chimie et de Physique*, t. X) 124

Observations météorologique du mois de juillet 1844...... 128

Note sur les lois du rayonnement de la chaleur ; par MM. F. De La Provostaye et P. Desains 129

Mémoire sur le passage de quelques médicaments dans l'économie animale, et sur les modifications qu'ils y subissent ; par MM. Laveran et Millon 135

Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux ; par M. G. Chancel 146

Pages.

Expériences sur l'alimentation des vaches avec des betteraves et des pommes de terre; par M. Boussingault.... 153
Note sur la chaleur dégagée dans l'hydratation de l'acide sulfurique; par M. Abria.............................. 167
Recherches sur l'acide titanique; par M. Henri Rose..... 176
Sur l'hellénine, essence concrète de la racine d'aunée; par M. Ch. Gerhardt.................................. 188
De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine; par M. Michel Peyrone....................... 193
Analyse du fumier; par M. Henri Braconnot........... 212
Sur l'albumine soluble; par M. Ad. Wurtz............ 217
Recherches sur la dessiccation des gaz; par M. P.-A. Favre. 223
Recherches sur la créosote; par M. H. Deville.......... 228
Recherches sur la narcotine et ses dérivés; par M. Wohler. 230
Rectification au Mémoire de M. Ch. Matteucci, sur la mesure de la force nerveuse.............................. 255
Observations météorologiques du mois d'août 1844....... 256
Note sur la présence du plomb à l'état d'oxyde ou de sel dans divers produits artificiels; par M. E. Chevreul... 257
Sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; par M. Eug. Peligot.................................. 263
Mémoire sur les variations de niveau de la Méditerranée; par M. Aimé...................................... 271
Premier Mémoire sur l'alcool amylique; par M. Balard... 294
Action de l'acide nitrique sur l'iode; par M. E. Millon... 330
De l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, et des composés qui en résultent; par M. E. Millon......... 336
Mémoire sur deux nouvelles combinaisons oxygénées de l'iode; par M. E. Millon.......................... 353
Recherches sur les acides métalliques; par M. Ed. Fremy.. 361
Lettre de M. *Deschamps* à M. Dumas.................. 383
Recherches sur l'élasticité; par M. G. Wertheim. (Premier Mémoire.).. 385
Lettre de M. Persoz à messieurs les rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*.......................... 439
Observations météorologiques du mois de septembre 1844. 456
Recherches sur les acides métalliques; par M. Fremy (Fin). 457

Pages.

Recherches sur le chrome; par M. Eug. Peligot........ 527

Recherches sur l'uranium; par M. Eug. Peligot.. 549

Sur la relation qui existe entre le sens du courant électrique et les contractions musculaires dues à ce courant; par MM. Ch. Matteucci et A. Longet.................. 574

Note sur l'hypothèse des courants électriques dans les nerfs; par MM. Matteucci et A. Longet..... 579

Recherches sur l'élasticité; par M. G. Wertheim........ 581

— Deuxième Mémoire........................... 581

— Troisième Mémoire.......................... 610

Observations météorologiques du mois d'octobre 1844.... 625

Table des matières du tome XII..................... 626

PLANCHES.

Pl. I. — Sur les tensions de la vapeur d'eau. — Mémoire sur la vision. — Microscope et appareil de polarisation.

Pl. II. — Recherches sur l'élasticité.

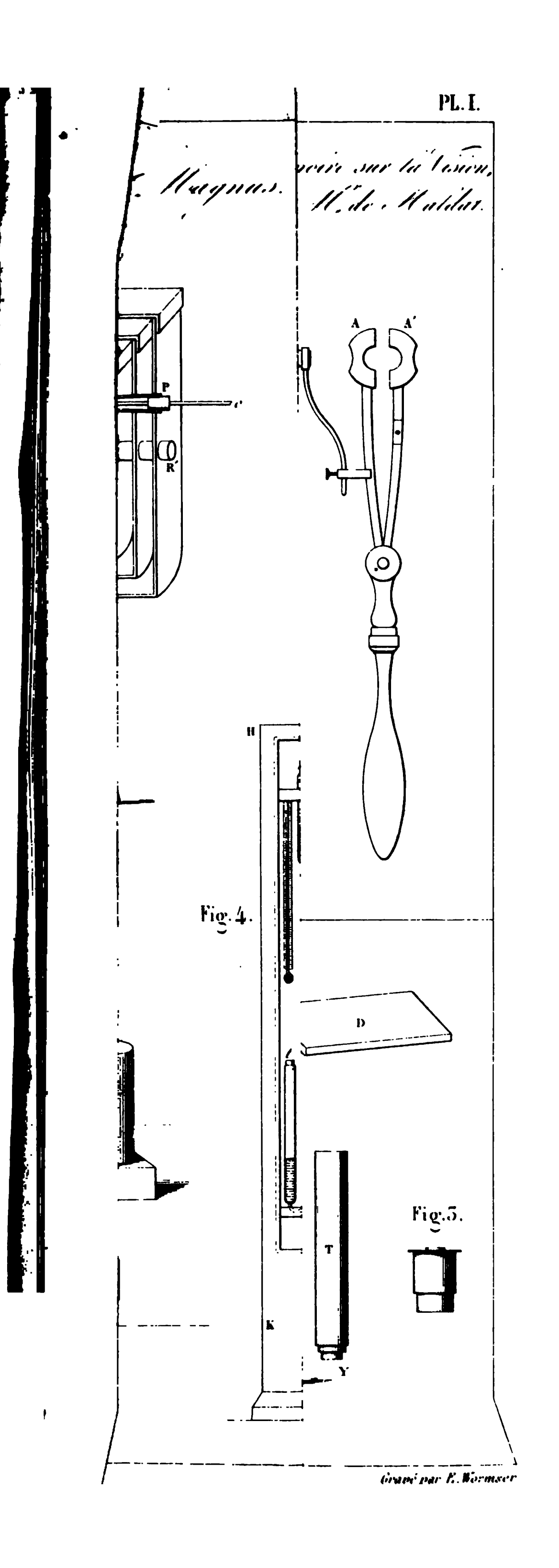
Pl. III. — Variations de niveau de la Méditerranée.

ERRATUM.

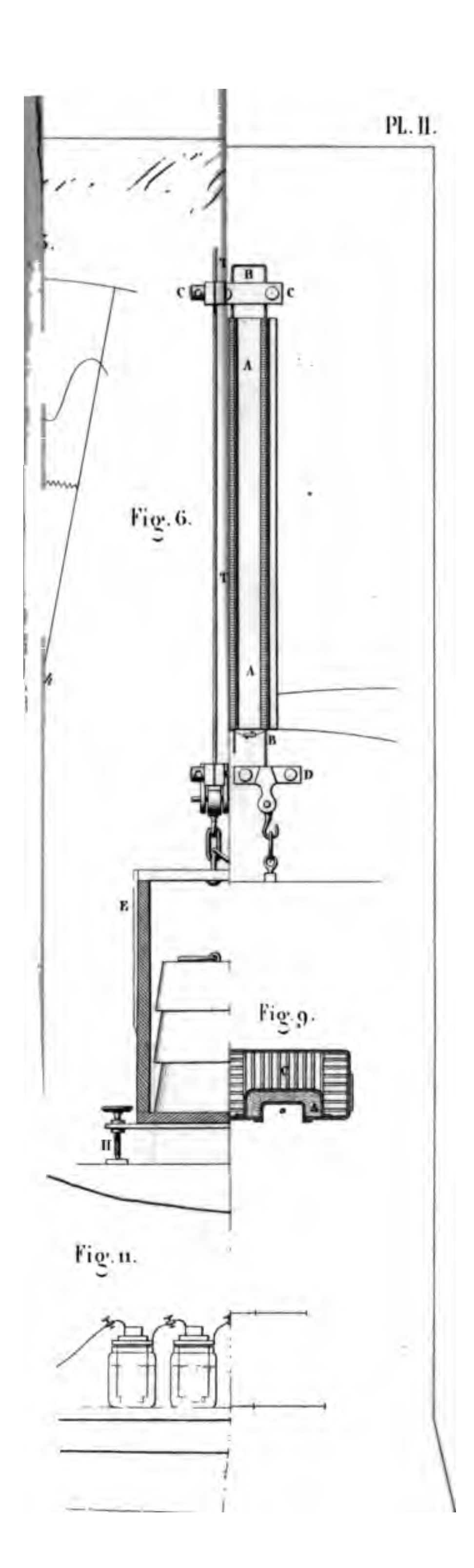
Page 202, lignes 26-27, *au lieu de* sous la forme de cadrats octaèdres à base carrée, incolores et tout à fait transparents, *lisez* sous la forme de quadratoctaèdres incolores, et tout à fait transparents.

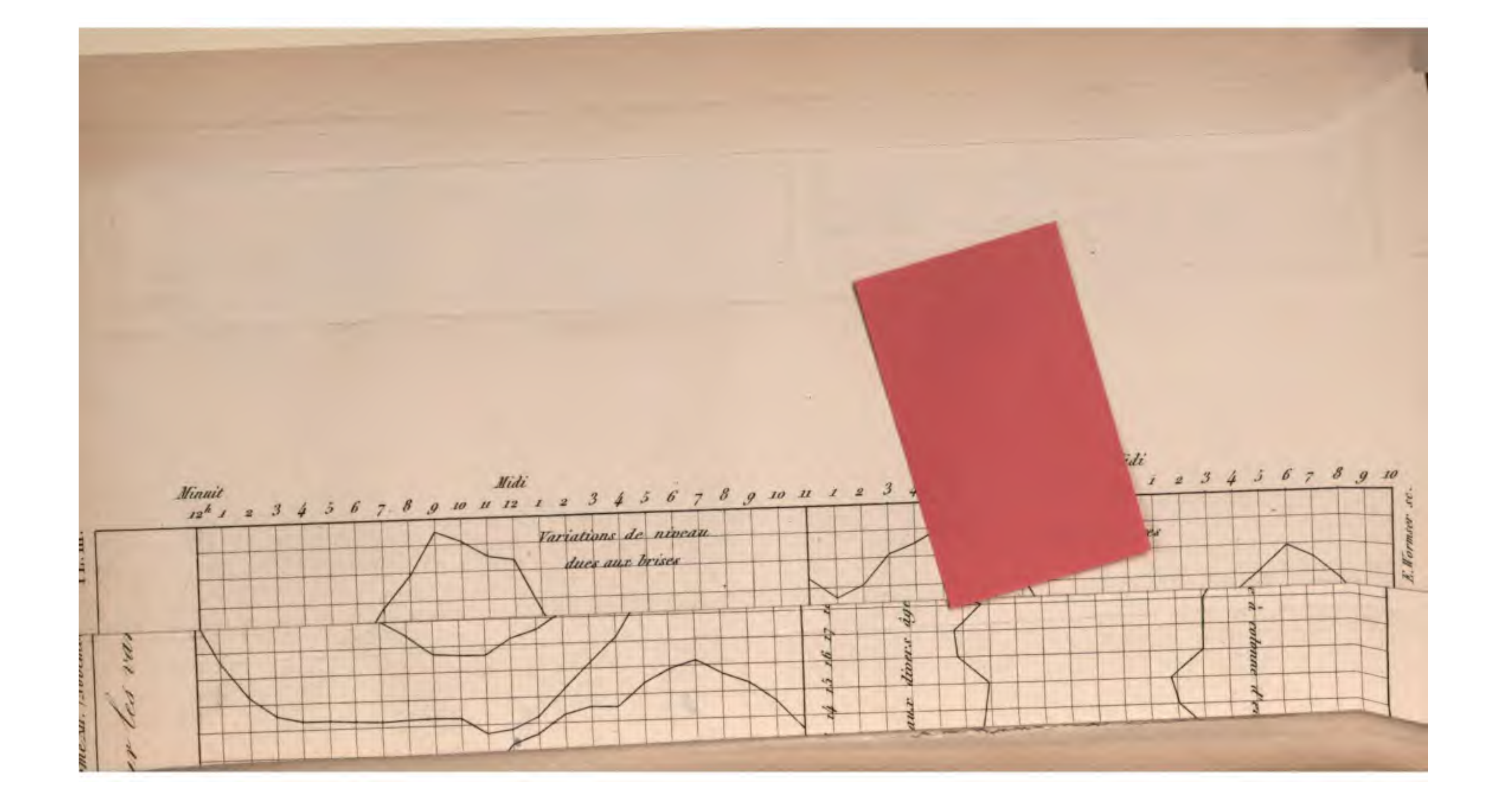
FIN DE LA TABLE DU TOME DOUZIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.


PL. I.
Magnus.
moire sur la Vision,
M. de Haldat.
A
A'
P
R'
H
Fig. 4.
D
T
K
Y
Fig. 5.
Gravé par E. Wormser

Pl. II.





Pl. III.
Minuit
12h 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
Midi
Variations de niveau
dues aux brises
1 2 3
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
14 15 16 17
aux divers âge
à colonne d'e
E. Wormser sc.



